

Tae - Kju Ha

BERECHNUNG DER ELEKTRONENZUSTÄNDE DES
METHANS UND DER AUS IHNEN ABLEITBAREN
RÖNTGEN - UND AUGER - LINIEN

Frankfurt am Main 1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554805_0035

BERECHNUNG DER ELEKTRONENZUSTÄNDE DES METHANS
UND DER AUS IHNEN ABLEITBAREN RÖNTGEN- UND AUGER-LINIEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

vorgelegt von
Tae-Kju Ha
aus Seoul/Korea

1963

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



Dekan: Prof.Dr. Th.Wieland
1. Gutachter: Prof.Dr. H.Hartmann
2. Gutachter: Prof.Dr.H.L.Schläfer
Tag der mündlichen Prüfung: 9.7.1963
Tag der Promotion: 27.7.1963

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsübersicht

	Seite
1) Einleitung	4
2) Allgemeine Methoden	6
3) Die Ionisierungsenergie des K-Elektrons bei Ne und CH ₄	11
(3-1) Die Energie des Grundzustandes von Ne und CH ₄	11
(3-2) Die Energie des ionisierten Zustandes $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ von Ne und CH ₄ und die daraus folgenden Ionisierungsenergien	13
4) Die Elektronenübergänge $(1s) \rightarrow (3p)$ und $(1s) \rightarrow (4p)$ bei Neon und Methan	15
(4-1) Die Zustandsenergie von Ne und CH ₄ $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p_0)^1]$	16
(4-2) Die Zustandsenergie von Ne und CH ₄ $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p_0)^1]$	19
5) Der Elektronenübergang $(1s) \rightarrow (3d)$ bei CH ₄	21
(5-1) Gruppentheoretische Überlegungen	21
(5-2) Die Energie für den Zustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d_0)^1]$ von Methan	24
6) Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Oszillatorenstärke	26
(6-1) Die Übergänge $(1s) \rightarrow (3p_0)$ und $(1s) \rightarrow (4p_0)$	27
(6-2) Der Übergang $(1s) \rightarrow (3d_0)$	28
(6-3) Die Oszillatorenstärke und Intensität	30
7) Über das Auger-Elektron	31
8) Diskussion der Ergebnisse	37

	Seite
(8-1) Einfluß des (1s)-Elektrons im Feld von Ne und CH ₄	37
(8-2) Vergleich zwischen den berechneten Energiewerten von Ne und CH ₄	40
(8-3) Quantendefekt	41
(8-4) Die Feinstruktur der Röntgen-Absorptions- spektren und die K-Kantenverschiebung durch Bindungspartner	43
9) Zusammenfassung	47
Anhang	48
Literaturverzeichnis	54

1) Einleitung

Es ist bekannt, daß bei schweren Molekülen im flüssigen oder festen Zustand die K-Elektronen des Moleküls zur Bindung sehr wenig beitragen, weil die K-Elektronen des betreffenden Moleküls mit dem Atomkern sehr fest verbunden sind und die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Moleküls nur durch die Valenz-Elektronen bestimmt werden. Bei leichten, gasförmigen Molekülen dagegen können die Bindungskräfte des K-Elektrons mit dem Atomkern im Verhältnis zu schweren Molekülen schwächer sein und daher können die inneren Elektronen auf die Valenz-Elektronen einen Einfluß ausüben. Es ist deswegen sinnvoll, daß man die Energiezustände solcher gasförmiger Moleküle, die durch die Übergänge des K-Elektrons zustande kommen, ausrechnet.

Mehrere Autoren haben theoretische Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse von K-Elektronen in leichten Molekülen angestellt (z.B. GeCl_4 von Hartree und Petersen). ¹⁾

Bei der Berechnung der K-Absorptionskante für GeCl_4 haben Hartree und Petersen die "self-consistent-field"-Methode von Hartree durchgeführt. Wegen des beträchtlichen Aufwands an Rechenarbeit bei der Anwendung des Hartree-Verfahrens wurde in dieser Arbeit eine einfachere Modellrechnung herangezogen.

Als Beispiel zur Berechnung der Energiezustände haben wir Methan (CH_4) gewählt. Diese können nämlich verhältnismäßig einfach berechnet werden, wenn man das Pseudo-Neon-Modell zugrunde legt.

Die erste Berechnung der Energie des Grundzustandes und der Atomabstände gelang H. Hartmann ²⁾, indem er "das tatsächliche Modell des Methans zugrunde legt, bei der aber die Eigenfunktion nullter Näherung aus den Eigenfunktionen eines Zentralproblems aufgebaut wurde".

Auf diese Arbeit folgten eine Reihe von Veröffentlichungen über die Berechnung der Energie, der Normalfrequenzen ¹⁸⁾, der Aktivierungsenergien, der Atomabstände usw. für CH_4 , NH_4^+ ... unter Verwendung dieses Modells. Sämtliche Ergebnisse dieser Arbeiten stimmen mit der Erfahrung gut überein. Bei allen Rechnungen hat man die beiden inneren Elektronen (K-Elektronen) nur insofern berücksichtigt, als sie als eine Abschirmung betrachtet wurden. Nur für den Grundzustand wurde eine Berechnung unter Berücksichtigung aller 10 Elektronen durchgeführt (z.B. F. Grein) ³⁾.

Mit Hilfe dieses Pseudo-Neon-Modells werden in der vorliegenden Arbeit alle für dieses Problem interessierenden Energiezustände des Methans und die daraus ableitbaren Röntgen- und Augerlinien berechnet.

Die Rechenergebnisse wurden mit experimentell ermittelten Werten aus dem Absorptionsspektrum im ultraweichen Röntgengebiet oder aus dem Augerspektrum verglichen. Zur Untersuchung der Abweichungen der Rechenergebnisse für die Energiezustände des Methans, die durch die Verwendung des Pseudo-Neon-Modells auftreten, wird eine Rechnung für das Neon-Atom für die entsprechenden Energiezustände durchgeführt. Anschließend werden die Übergangswahrscheinlichkeiten des K-Elektrons, die Oszillatorenstärke und die Intensität dieser Übergänge diskutiert.

2) Allgemeine Methoden

Bevor die Berechnung im einzelnen durchgeführt wird, geben wir einen methodischen Überblick.

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\underline{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

bildet den Ausgangspunkt für die Absolutberechnung der Energiezustände, wobei $\underline{H}$ der Operator der Hamilton-Funktion ist. Die Eigenfunktion nullter Näherung, die wir in dieser Arbeit benutzen, wird aus wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen gebildet und lautet:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{v=0}^{N!} (-1)^v P_v \{ \phi_{1s}, \phi_{2s}, \phi_{2p}, \phi_{3s}, \dots \} \quad (2)$$

Hierbei hat $\phi_{1s}, \phi_{2s}, \dots$ folgende Form:

$$\begin{aligned} \phi_{1s} &= \eta_1 e^{-\alpha r} & (\text{für } 1s\text{-Elektronen}) \\ \phi_{2s} &= \eta_2 r (1 - \beta r) e^{-\delta r} & (\text{für } 2s\text{-Elektronen}) \\ \phi_{2p_0} &= \eta_3 r e^{-\delta r} \cos \theta \\ \phi_{2p_{\pm}} &= \eta_3 r e^{-\delta r} \sin \theta \sin \varphi \\ \phi_{3p_0} &= \eta_3 r e^{-\delta r} \sin \theta \cos \varphi & (\text{für } 2p\text{-Elektronen}) \quad (3) \\ \phi_{3p_{\pm}} &= \eta_4 r (6Z_1 - Z_1^2 r) e^{-Z_1 r} \cos \theta & (\text{für } 3p_0\text{-Elektronen}) \\ \phi_{4p_0} &= \eta_5 r (80Z_1 - 20Z_1^2 r + Z_1^3 r^2) e^{-Z_1 r} \cos \theta & (\text{für } 4p_0\text{-Elektronen}) \\ \phi_{3d_0} &= \eta_6 r Z_3^2 e^{-Z_3 r} \cos \theta & (\text{für } 3d_0\text{-Elektronen}) \end{aligned}$$

wobei $\alpha, \delta, \beta, Z_1, Z_2$ und Z_3 Parameter sind.

$n_1, n_2, \dots, n_6$ sind Normierungskonstanten, die folgende Werte haben:

$$\begin{aligned} n_1 &= \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} & : n_1^R &= 2\sqrt{\alpha^3} \\ n_2 &= \sqrt{\frac{\delta^5}{\pi(3-3\beta\delta+\beta^2\delta^2)}} & : n_2^R &= \sqrt{\frac{4\delta^5}{3-3\beta\delta+\beta^2\delta^2}} \\ n_3 &= \sqrt{\frac{\delta^5}{\pi}} & : n_3^R &= \sqrt{\frac{4\delta^5}{3}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_4 &= 1/81 \sqrt{\frac{2Z^3}{\pi}} & : n_4^R &= 2/81 \sqrt{\frac{2Z^3}{3}} \\
 n_5 &= 1/512 \sqrt{\frac{Z^3}{5\pi}} & : n_5^R &= 1/256 \sqrt{\frac{Z^3}{15}} \\
 n_6 &= 1/54 \sqrt{\frac{Z^3}{45\pi}} & : n_6^R &= 1/81 \sqrt{\frac{Z^3}{15}} \quad (4)
 \end{aligned}$$

$n_1^R, n_2^R, \dots, n_6^R$ sind die Normierungskonstanten, die den Radialanteilen der Eigenfunktion entsprechen.

Der Koeffizient β ist nach der Orthogonalitätsrelation zwischen $1s$ - und $2s$ -Zustand leicht zu bestimmen und lautet $\beta = 3/(\alpha + \delta)$. Nach der Born-Oppenheimerschen Näherung lautet die Hamilton-Funktion für Methan folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i T_i + \sum_i V_i \\
 &= \sum_{i=1}^{10} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{10} \frac{Ze^2}{r_{iC}} + \sum_{i,j=1}^{10} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{r_{ik}} + \sum_{k=1}^4 \frac{Ze^2}{R_k} + \sum_{k,l=1}^4 \frac{e^2}{Q_{kl}} \quad (5)
 \end{aligned}$$

Dabei ist T die kinetische Energie, Z die Kernladungszahl, R der Abstand von $C-H$ und Q der Abstand der H -Atome untereinander. Die Indizes i, j beziehen sich auf die Elektronen, die Indizes k, l auf die Protonen. Unter Berücksichtigung der strukturellen Eigenschaften des Methans, dessen C -Atom von vier Protonen in Tetraedersymmetrie umgeben ist, kann man die Hamilton-Funktion für Methan vereinfachen und erhält dann in atomaren Einheiten:

$$H = T - \sum_{i=1}^{10} \frac{Z}{r_{iC}} + \sum_{i,j=1}^{10} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{r_{ik}} + \frac{4}{R} (Z \cdot \frac{3\sqrt{6}}{8}) \quad (6)$$

Nach der Einführung der als Parameter benutzten effektiven Kernladungszahl α, δ, Z_1, Z_2 und Z_3 kann man die Gleichung (6) separieren und zwar in den Anteil H_0 des ungestörten Problems und die Störung H' .

$$H = H_0 + H',$$

wobei H_0 und H' etwa für den Grundzustand des Methans

folgende Form haben:

$$H_0 = (T_1 - \sum_{i=1}^2 \frac{\alpha}{r_i}) + (T_2 - \sum_{i=1}^2 \frac{2\sigma}{r_i}) \quad (7)$$

$$H' = -\sum_{i=1}^2 \frac{(Z-\alpha)}{r_i} - \sum_{i=1}^2 \frac{(Z-\sigma)}{r_i} + \sum_{i,j=1}^{10} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{r_{ik}} + \frac{4}{R} (6 + \frac{3\sqrt{6}}{8}) \quad (8)$$

$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$ liefert die Energie des ungestörten Problems, die auf das Kepler-Problem zurückzuführen ist.

Die Störungsenergie E' kann man gemäß der Störungstheorie berechnen:

$$E' = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^* H' \psi_0 d\tau \quad (9)$$

Die Störungsenergie E' besteht aus den Wechselwirkungsenergien der Elektronen untereinander (E_1), der Energie der Protonen in tetraedrischer Anordnung untereinander und mit dem Kohlenstoffrumpf (E_2), der Energie der Protonen mit den Elektronen (E_3) und der Feldkorrektur (E_4). Diese Feldkorrektur ist durch die Einführung der effektiven Kernladungszahl (α , σ , Z_1 , Z_2 und Z_3) zustande gekommen, und zwar ist es eine Wechselwirkung zwischen dem effektiven Potentialrumpf und den Elektronen.

$$E' = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 \quad (10)$$

Die Energien werden nach der Slaterschen Methode berechnet, und zwar als eine Funktion der effektiven Kernladungszahl und des C - H Abstandes.

$$E_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^* (-\sum_{i,j=1}^2 \frac{Z-Z_{eff}}{r_{ij}}) \psi_0 d\tau = -(Z-Z_{eff}) \sum_{i=1}^2 \int R_1^2(a_1/r) r_i dr_i \quad (11)$$

wobei Z_{eff} die effektive Kernladungszahl ist und durch a_1 alle Quantenzahlen (n, l, m, s) zusammengefaßt sind. $R_1(a_1)$ bedeutet den Radialanteil der Eigenfunktion ϕ .

Die Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander (E_2) kann man in ein Coulomb- und ein Austauschintegral auf-

spalten und zwar

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^* \left(\sum_{i,j=1}^{\infty} \frac{r_i}{r_j} \right) \psi_0 \, d\tau \\ &= \sum_{i,j=1}^{\infty} \left\{ V(a_i a_j / a_i a_j) - V(a_i a_j / a_j a_i) \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

Bei diesem Ausdruck wurde die Orthogonalität der verschiedenen Eigenfunktionen berücksichtigt, wobei

$$V_{(a_i a_j / a_i a_j)} = a_{(a_i a_j)}^k \cdot F_{(a_i a_j)}^k \quad (\text{Coulomb-Integral})$$

$$V_{(a_i a_j / a_j a_i)} = b_{(a_i a_j)}^k \cdot G_{(a_i a_j)}^k \cdot \mathcal{J}_{(s_i s_j)} \quad (\text{Austausch-Integral}) \quad (13)$$

und

$$a_{(a_i a_j)}^k = c_{(a_i a_i)}^k \cdot c_{(a_j a_j)}^k$$

$$b_{(a_i a_j)}^k = c_{(a_i a_j)}^k \cdot c_{(a_i a_j)}^k$$

$$c_{(1_m 1_m ; 1_n 1_n)}^k = \left\{ \frac{4\pi}{2k+1} \right\}^{1/2} \int Y_{\ell m}^m(\theta, \varphi) Y_k^m(\theta, \varphi) Y_{\ell n}^m(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$$

$$F_{(a_i a_j)}^k = \iint \mathcal{R}_{n_i \ell_i}(r_i) \mathcal{R}_{n_j \ell_j}(r_j) \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} r_i^2 r_j^2 \, dr_i \, dr_j$$

$$G_{(a_i a_j)}^k = \iint \mathcal{R}_{n_i \ell_i}(r_i) \mathcal{R}_{n_j \ell_j}(r_j) \mathcal{R}_{n_i \ell_i}(r_i) \mathcal{R}_{n_j \ell_j}(r_j) \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} r_i^2 r_j^2 \, dr_i \, dr_j \quad (14)$$

a^k , b^k und c^k sind tabellierte Konstanten ⁴⁾ und Y_{ℓ}^m ist der Winkelanteil der Eigenfunktion. Die Werte des Coulomb- und des Austauschintegrals sind für jeden Wert berechnet und zwar als eine Funktion der effektiven Kernladungszahl.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen der Gesamtheit der Elektronen und einem Proton ist im Falle einer abgeschlossenen kugelsymmetrischen Schale gleich der Wechselwirkungsenergie zwischen einer Punktladung und einer zentralsymmetrischen Ladungsdichte. In diesem Fall ist die Elektronendichte

winkelunabhängig und aus Symmetriegründen folgt:

$$\mathcal{E}_3 = -4e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \varphi_1^* \varphi_1 + \varphi_2^* \varphi_2 + \dots + \varphi_n^* \varphi_n \} \frac{1}{r} dr \quad (15)$$

Hier ist die Wechselwirkungsenergie analog der klassischen Elektrodynamik, nämlich

$$V = 4\pi \left[\frac{1}{R} \int_0^R \mu(r) r^2 dr + \int_R^\infty \mu(r) e^{-r} dr \right] \quad (16)$$

wobei $\mu(r)$ die Dichte der Ladungswolke, e die Ladung des Punktes und R der C - H Abstand ist.

Allgemein aber erhält man ³⁾ für

$$\mathcal{E}_3 = \int \dots \int \varphi_0^* \left(- \sum_k \frac{1}{r_{k0}} \right) \varphi_0 d\vec{v} \quad (17)$$

den folgenden Ausdruck;

$$\mathcal{E}_3 = \sum_k \sum_l \left[\sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{3v+1} \right)^{1/2} Y_v^0(\alpha_k, \beta_k) C_v(\alpha_l, \beta_l) \bar{J}(v, v) \right] \quad (18)$$

wobei

$$\begin{aligned} \bar{J}(v, v) &= \int_0^\infty R_l^2(r_l) \frac{r_l^v}{r_{lv}^{v+1}} \cdot r_l^2 \cdot dr_l \\ &= \frac{1}{r_k^{v+1}} \int_0^{r_k} R_l^2(r_l) r_l^{v+2} dr_l + r_k^v \int_{r_k}^\infty R_l^2(r_l) r_l^{1-v} dr_l \end{aligned}$$

(18')

Dieser geht im Fall einer abgeschlossenen Schale und für s-Zustände in Gleichung (16) über. Die Wechselwirkung der Protonen in tetraedischer Anordnung untereinander und mit dem C-Rumpf wird einfach zu

$$\mathcal{E}_4 = \int \dots \int \varphi_0^* H_4 \varphi_0 d\vec{v} = H_4 \quad (19)$$

Da die gesamten Energiewerte, die als eine Funktion einer effektiven Kernladungszahl dargestellt werden, hohe Mischglieder von α , β , δ bzw. Z_1 , Z_2 und Z_3 enthalten, ist es praktisch unmöglich die entsprechende Kernladung oder den C - H Abstand (R) mit einer einfachen Minimisierung der Energie in bezug auf diese Werte zu berechnen. Die Lösung des Problems erfolgte mittels eines Näherungsverfahrens mit

Hilfe einer programmgesteuerten Rechenmaschine. Die Energie, die als eine Funktion einer effektiven Kernladungszahl dargestellt wird, wird in Abhängigkeit von den Parametern für ein zunächst grobmaschiges Netz von Werten berechnet. Um das Energieminimum herum wird dann ein feineres Netz von Parametern gelegt, bis das Minimum und gleichzeitig die optimalen Variationsparameter mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind.

3) Die Ionisierungsenergie des K-Elektrons bei Ne und CH₄

(3-1) Die Energie des Grundzustandes von Ne und CH₄

Der ungestörte Teil der Energie bei Ne und CH₄ lautet gemäß dem Eigenwertproblem

$$H_0 \psi_0 = \epsilon_0 \psi_0$$

und nach der Kepler-Gleichung folgendermaßen

$$\epsilon_0 = -\alpha^2 - 4s^2 \quad \text{a.E.}$$

Die Feldkorrekturterme sind

$$\epsilon_1 = 2\alpha(\alpha - Z) + (2s - Z) \left[\frac{s(3 - 4\beta s + 2s^2)}{\Lambda} + 3s \right]$$

wobei $\Lambda = 3 - 3\beta s + \beta^2 s^2$ und Z die tatsächliche Kernladungszahl ist; Z hat den Wert 6 für CH₄ und 10 für Ne.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen untereinander wird durch die Werte von F und G ausgedrückt und lautet:

$$\begin{aligned} \epsilon_2 = & F_{(10,10)}^0 + 4F_{(10,20)}^0 + 12F_{(10,21)}^0 + F_{(20,20)}^0 + 12F_{(20,21)}^0 \\ & + 15F_{(21,21)}^0 - 6/5F_{(21,21)}^2 - 2G_{(10,21)}^1 - 2G_{(10,21)}^0 - 2G_{(20,21)}^1 \end{aligned}$$

unter Berücksichtigung von $F_{(21,21)}^2 = G_{(21,21)}^2$.

Die Werte von F und G sind als Funktion der effektiven Kernladungszahlen im Anhang dargestellt. Die Gesamtenergie des Grundzustandes von Neon ist also

$$E \leq \epsilon_0 + \epsilon_1 + \epsilon_2$$

Bei Methan aber kommen hierzu noch die Wechselwirkungsenergien zwischen Elektronen und Protonen und die der Protonen untereinander und mit dem C-Rumpf. Der erste Term lautet:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_3 = & -\frac{22}{R} - \frac{24}{AR} + \frac{24}{AR} \beta \delta - \frac{8}{AR} \beta^2 \delta^2 + 8 e^{-2AR} \left(\lambda + \frac{1}{R} \right) \\ & + 4 e^{-2\delta R} \left[9\delta + 6\delta^2 R + 2\delta^3 R^2 + \frac{8}{R} + \frac{1}{A} \{ 9\delta + 6\delta^2 R \right. \\ & \left. + 2\delta^3 R^2 - 4\beta\delta^2 R - 8\beta\delta^2 + 2\beta^2\delta^3 \} \right] \end{aligned} \quad \text{a.E.}$$

wobei R der Abstand von C und H ist.

Der zweite Term ist

$$\mathcal{E}_4 = 4/R \left(6 + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right) \text{ a.E.}$$

Damit haben wir die Energie des Grundzustandes von Methan

$$E \leq \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4 \quad \text{a.E.}$$

Tabelle (1) zeigt die berechneten Werte von jeder Wechselwirkungsenergie, die Werte von F und G, sowie die effektiven Kernladungszahlen, wobei die Gesamtenergie im Minimum erreicht wird.

Tabelle (1): Grundzustand von Ne und CH₄ [(1s)²(2s)²(2p)⁶]

für Ne	für CH ₄
$\lambda = 9,508$	$\lambda = 5,635$
$\delta = 3,111$	$\delta = 1,390$
	$R = 1,990 \text{ a.E.}$
$\mathcal{E}_0 = -129,1153 \text{ a.E.}$	$\mathcal{E}_0 = -39,4816 \text{ a.E.}$
$\mathcal{E}_1 = -54,6651 \text{ "}$	$\mathcal{E}_1 = -21,3297 \text{ "}$
$\mathcal{E}_2 = 57,4708 \text{ "}$	$\mathcal{E}_2 = 26,8028 \text{ "}$
	$\mathcal{E}_3 = -18,7031 \text{ "}$
	$\mathcal{E}_4 = 13,9067 \text{ "}$
$E = -126,3096 \text{ a.E.}$	$E = -38,8050 \text{ a.E.}$

$F_{(10,10)}^0 = 5,94250$	$F_{(10,10)}^0 = 3,52187$
$F_{(10,20)}^0 = 1,27146$	$F_{(10,20)}^0 = 0,57895$
$F_{(10,21)}^0 = 1,54110$	$F_{(10,21)}^0 = 0,69223$
$F_{(20,20)}^0 = 0,96213$	$F_{(20,20)}^0 = 0,44286$
$F_{(20,21)}^0 = 1,02902$	$F_{(20,21)}^0 = 0,46862$
$F_{(21,21)}^0 = 1,13017$	$F_{(21,21)}^0 = 0,50496$
$F_{(21,21)}^2 = 0,54686$	$F_{(21,21)}^2 = 0,24434$
$G_{(10,21)}^1 = 0,13764$	$G_{(10,21)}^1 = 0,03079$
$G_{(10,20)}^0 = 0,04441$	$G_{(10,20)}^0 = 0,00839$
$G_{(20,21)}^1 = 0,64660$	$G_{(20,21)}^1 = 0,30537$

(3-2) Die Energie des ionisierten Zustandes $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ von Ne und CH_4 und die daraus folgenden Ionisierungsenergien

Unter Berücksichtigung des fehlenden Elektrons in der 1s-Schale wird der Ionisierungszustand bei Ne und CH_4 auf ähnliche Weise berechnet, wobei

$$\mathcal{E}_0 = -\alpha^2/2 - 4\delta^2 \quad \text{a.E.}$$

$$\mathcal{E}_1 = \alpha(\alpha-Z) + (2\delta-Z) \left[\frac{\delta(3-4\rho\delta + 2\rho^2\delta^2)}{A} + 3\delta \right] \quad \text{a.E.}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_2 = & 2F_{(10,20)}^0 + 6F_{(10,21)}^0 + F_{(20,20)}^0 + 12F_{(20,21)}^0 \\ & + 15F_{(21,21)}^0 - 6/5 F_{(21,21)}^2 - G_{(10,21)}^1 - G_{(10,21)}^0 \\ & - 2G_{(20,21)}^1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_3 = & -\frac{2\theta}{R} - \frac{24}{AR} + \frac{24}{AR}\rho\delta - \frac{\theta}{AR}\rho^2\delta^2 + 4e^{-2\alpha R} \left(\alpha + \frac{1}{R} \right) \\ & + 4e^{-2\delta R} \left[9\delta + 6\delta^2 R + 2\delta^3 R^2 + \frac{\theta}{R} + \frac{1}{A} \{ 9\delta + 6\delta^2 R \right. \\ & \left. + 2\delta^3 R^2 - 4\rho\delta^3 R - 3\rho\delta^2 + 2\rho^2\delta^3 \} \right] \end{aligned}$$

a.E.

und schließlich

$$\varepsilon_4 = 4/R(6 + \frac{3\sqrt{6}}{8}) \text{ a.E. ist.}$$

Hierfür gilt wie beim Grundzustand $Z=6$ bei Methan und $Z=10$ bei Neon, und die Gesamtenergie ist

$$E \leq \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 ; \quad \text{für Neon}$$

$$E \leq \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 ; \quad \text{für Methan}$$

Die Differenz zwischen dem Grundzustand und dem aktivierten Zustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ soll die Ionisierungsenergie des $1s$ -Elektrons sein. (Die Bindungsenergie des $1s$ -Elektrons mit dem Atomkern).

Tabelle (2) zeigt die Werte aller Wechselwirkungsenergien bei dem Zustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ von Neon und Methan, die Werte von F und G , sowie die effektiven Kernladungszahlen, wobei die Energie im Minimum erreicht wird.

Tabelle (2): Zustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ von Neon und Methan

für Ne^+	für CH_4^+
$\mathcal{L} = 9,606$	$\mathcal{L} = 5,864$
$\mathcal{J} = 3,602$	$\mathcal{J} = 1,682$
	$R = 1,1990$
$\varepsilon_0 = -98,0352 \text{ a.E.}$	$\varepsilon_0 = -28,5097 \text{ a.E.}$
$\varepsilon_1 = -42,8362 \text{ "}$	$\varepsilon_1 = -17,8509 \text{ "}$
$\varepsilon_2 = 46,0117 \text{ "}$	$\varepsilon_2 = 21,6819 \text{ "}$
	$\varepsilon_3 = -17,5216 \text{ "}$
	$\varepsilon_4 = 13,9067 \text{ "}$

$F^0_{(10,20)} = 1,47086$ $F^0_{(10,21)} = 1,77655$ $F^0_{(20,20)} = 1,09913$ $F^0_{(20,21)} = 1,11810$ $F^0_{(21,21)} = 1,30854$ $F^2_{(21,21)} = 0,63316$ $G^1_{(10,21)} = 0,21461$ $G^0_{(10,20)} = 0,07570$ $G^1_{(20,21)} = 0,71952$	$F^0_{(10,20)} = 0,69203$ $F^0_{(10,21)} = 0,83570$ $F^0_{(20,20)} = 0,52747$ $F^0_{(20,21)} = 0,56136$ $F^0_{(21,21)} = 0,61104$ $F^2_{(21,21)} = 0,29567$ $G^1_{(10,21)} = 0,05456$ $G^0_{(10,20)} = 0,01623$ $G^1_{(20,21)} = 0,36008$
$E' = - 94,8597 \text{ a.E.}$	$E' = - 28,2937 \text{ a.E.}$

Aus Tabelle (1) und (2) ergibt sich die Ionisierungsenergie des 1s-Elektrons:

$$\Delta E_{(\text{Ne})} = E' - E = 31,4499 \text{ a.E.} = 855,745 \text{ e.V.} \quad (*)$$

$$\Delta E_{(\text{CH}_4)} = E' - E = 10,5113 \text{ a.E.} = 286,0 \text{ e.V.} \quad (*)$$

4) Die Elektronenübergänge (1s)→(3p) und (1s)→(4p) bei Neon und Methan

Des weiteren wollen wir nun die Energie von angeregten Zuständen unterhalb des Kontinuums berechnen.

Nach den Auswahlregeln ist der Übergang vom 1s-Zustand nur in p-Zustände erlaubt. Das niedrigste unbesetzte optische Niveau ist sowohl bei Neon als auch bei Methan die 3p-Schale, und es folgen 4p, 5p, ...

Wir wollen die beiden optischen Übergänge (1s)→(3p) und (1s)→(4p) mit Hilfe der Absolutberechnung der Zustandsenergien von den Zuständen $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p)^1]$ und $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p)^1]$ bestimmen. Hierbei werden wir nur die

$$(*) \quad 1 \text{ a.E.} = 27,20976 \text{ e.V.}$$

$$E_{\text{K.e.V.}} = 12,395 / \lambda(\text{\AA}) \quad \text{nach Cohen. Du Mond, Layton \& Rollett, Rev.Mod.Phys. 27, 363 (1955)}$$

Niveaus $3p_0$ und $4p_0$ ($m=0$) berechnen.

(4-1) Die Zustandsenergie von Ne und CH_4

$$\underline{[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p_0)^1]}$$

Gemäß der Kepler-Gleichung lautet der ungestörte Energieterm

$$\epsilon_0 = -\frac{1}{2} \cdot \alpha^2 - 4 \delta^2 - Z_1^2/18 \quad \text{a.E.}$$

Hier ist der letzte Term ein zusätzlicher Energieterm, der durch das $3p$ -Elektron verursacht wird.

Die Feldkorrekturterme lauten:

$$\epsilon_A = \epsilon_A' + \epsilon_A^2 + \epsilon_A^3$$

wobei

$$\epsilon_A' = \alpha(\alpha - Z)$$

$$\epsilon_A^2 = (2\delta - Z) \left[\frac{\delta(3 - 4\beta\delta + 2\beta^2\delta^2)}{A} + 3\delta \right]$$

$$\epsilon_A^3 = (Z_1 - Z)Z_1/9 \quad \text{ist.}$$

Dabei ist $Z=6$ bei Methan und $Z=10$ bei Neon.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen untereinander ist

$$\epsilon_2 = \epsilon_2^+ + \epsilon_2'$$

wobei ϵ_2^+ die Energie des Zustandes $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ ist, d.h. der Ionisierungszustand des Methans oder Neons.

Für die Berechnung des $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p_0)^1]$ Zustandes wird die Wechselwirkungsenergie zwischen dem ionisierten Zustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ und einem $3p$ -Elektron minimisiert. Parameter ist die effektive Kernladungszahl für $3p$ -Elektron (Z_1).

ϵ_2' ist die Energie, die nur durch das $3p_0$ -Elektron verursacht wird.

$$\begin{aligned} \epsilon_2^+ &= 2F_{(10,20)}^0 + 6F_{(10,21)}^0 + F_{(20,20)}^0 + 12F_{(20,21)}^0 \\ &\quad - 6/5F_{(21,21)}^2 - G_{(10,21)}^1 - G_{(10,20)}^0 - 2G_{(20,21)}^1 \end{aligned}$$

$$\text{und } \mathcal{E}_2' = F_{(10,31)}^0 + 2F_{(20,31)}^0 + 6F_{(21,31)}^0 - 1/3 G_{(20,31)}^1 - G_{(21,31)}^0 - 2/5 G_{(21,31)}^2$$

Bei Neon ist also die gesamte Energie

$$E \leq \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2,$$

bei Methan kommt ein zusätzlicher Term hinzu.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen und Protonen ist

$$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_3(CH_4^+) + \mathcal{E}_3(3p_0)$$

$$\text{wobei } \mathcal{E}_3(CH_4^+) = -\frac{28}{R} - \frac{24}{AR} + \frac{24}{AR} \beta \delta - \frac{8}{AR} \beta^2 \delta^2 + 4e^{-2\alpha R} \left(\alpha + \frac{1}{R} \right) + 4e^{-2\delta R} \left[9\delta + 6\delta^2 R + 2\delta^3 R^2 + \frac{8}{R} + \frac{1}{A} \{ 9\delta + 6\delta^2 R + 2\delta^3 R^2 - 4\beta\delta^3 R + 2\beta^2\delta^3 - 8\beta\delta^2 \} \right]$$

und $\mathcal{E}_3(3p_0)$ die Wechselwirkungsenergie zwischen $3p_0$ -Elektron und 4⁰ Protonen ist.

Gemäß der Gleichung

$$\mathcal{E}_3 = - \sum_k \sum_{\nu} \left[\sum_{a_i} \left(\frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{1/2} Y_{\nu}^0(\theta_k, \varphi_k) \cdot C_{\nu}(a_i, a_i) \cdot J_{(i, \nu)} \right]$$

$$\text{und } J_{(i, \nu)} = \int_0^{\infty} R_i^2(r_i) \frac{r_i^{\nu}}{r_i^{2\nu+1}} \cdot r_i^2 dr$$

wird $\mathcal{E}_3(3p_0)$ berechnet. Die Werte für C_{ν} werden aus der Tabelle entnommen. Sie lauten 4):

$$\nu = 0 ; C_{\nu} = 1 : Y_0^0(\theta_k, \varphi_k) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\nu = 2 ; C_{\nu} = -\sqrt{4/25} : Y_2^0(\theta_k, \varphi_k) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$$

Weil hier nur der Winkel θ auftritt, werden die vier Protonen in die Ebene, die den Winkel φ enthält, projiziert. Unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse des Tetraedersystems wird der Wert $Y_2^0(\theta_k, \varphi_k)$ berechnet. Nun lautet die Wechselwirkungsenergie

$$\mathcal{E}_3(3p_0) = \mathcal{E}_3^0(3p_0) + \mathcal{E}_3^2(3p_0)$$

$$\text{wobei } \mathcal{E}_3(3p_0) = -4 \frac{n_a R^2}{R^3} \left[\frac{81 \times 243}{8 Z_1^3} - e^{-\frac{2Z_1 R}{3}} \left\{ \frac{81 \times 243}{8 Z_1^3} + \frac{243 \times 45 R}{8 Z_1^2} + \frac{243 \times 12 R^2}{8 Z_1} + \frac{243 R^3}{4} + \frac{27 Z_1 R^3}{4} + \frac{3}{2} Z^2 R^5 \right\} \right]$$

$$\text{und } \mathcal{E}_2(3p_0) = 0,5714248 \frac{n_a R^2}{R^5} \left[\frac{243 \times 81 \times 45}{2 Z_1^5} - e^{-\frac{2Z_1 R}{3}} \left\{ \frac{243 \times 81 \times 45}{2 Z_1^5} + \frac{243 \times 81 \times 15 R}{Z_1^4} + \frac{243 \times 81 \times 5 R^2}{Z_1^3} + \frac{243 \times 90 R^3}{Z_1^2} + \frac{81 \times 45 R^4}{Z_1} + \frac{81 \times 37 Z_1 R^5}{8} + \frac{189 Z_1 R^6}{8} + \frac{45 Z^2 R^7}{4} \right\} \right]$$

$$\text{und schließlich } \mathcal{E}_4 = 4/R(6 + \frac{3\sqrt{6}}{8}) \text{ a.E.}$$

Die Gesamtenergie des Methans im Zustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p_0)^1]$ ist

$$E \leq \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4 \text{ a.E.}$$

Tabelle (3) gibt die Werte der Einzelenergie und der Gesamtenergie an, die durch die Minimisierung bestimmt wurden. Die effektive Kernladungszahl für das $3p_0$ -Elektron wurde variiert, und zwar in einem Feld des ionisierten Systems $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$, wo die effektiven Kernladungen von (1s), (2s) und (2p), d.h. α , δ , und der Abstand C-H (R) unverändert angenommen wurden.

Tabelle (3): Zustandsenergie von Neon und Methan $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p_0)^1]$

für Neon	für Methan
$\alpha = 9,606$	$\alpha = 5,864$
$\delta = 3,602$	$\delta = 1,682$
$Z_1 = 4,632$	$Z_1 = 2,437$
	$R = 1,990 \text{ a.E.}$
$\mathcal{E}_0 = -99,2272 \text{ a.E.}$	$\mathcal{E}_0 = -28,8397 \text{ a.E.}$
$\mathcal{E}_1 = -45,5989 \text{ "}$	$\mathcal{E}_1 = -18,8157 \text{ "}$
$\mathcal{E}_2 = 49,3468 \text{ "}$	$\mathcal{E}_2 = 23,4338 \text{ "}$
	$\mathcal{E}_3 = -18,2900 \text{ "}$
	$\mathcal{E}_4 = 13,9067 \text{ "}$
$E = -95,4793 \text{ a.E.}$	$E = -28,6050 \text{ a.E.}$

(4-2) Die Zustandsenergie von Ne und CH₄

$$\underline{[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p_o)^1]}$$

Wie bei der Berechnung der Zustandsenergie von $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p_o)^1]$ wird die Zustandsenergie von $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p_o)^1]$ berechnet.

$$\mathcal{E}_o = -1/2 \alpha^2 - 4 \delta^2 - 2_2^2/32$$

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_1^1 + \mathcal{E}_1^2 + \mathcal{E}_1^3$$

wobei $\mathcal{E}_1^1 = \alpha (\alpha - Z)$

$$\mathcal{E}_1^2 = (2\delta - Z) \left[\frac{\delta(3 - 4\beta\delta + 2\beta^2\delta^2)}{A} + 3\delta \right]$$

$$\mathcal{E}_1^3 = (Z_2 - Z) \frac{Z_2}{16} \quad \text{ist.}$$

Die Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander ist

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_2^+ + \mathcal{E}_2'$$

wobei $\mathcal{E}_2' = F_{(10,41)}^0 + 2F_{(20,41)}^0 + 6F_{(21,41)}^0 - 1/3 G_{(20,41)}^1 - G_{(21,41)}^0 - 2/5 G_{(21,41)}^2$

ist.

$\mathcal{E}_2^+$ ist die Wechselwirkungsenergie der Elektronen im Feld des $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ -Systems.

$$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_3'(4p_o) + \mathcal{E}_3(\text{CH}_4)$$

wobei $\mathcal{E}_3'(4p_o) = \mathcal{E}_3^o(4p_o) + \mathcal{E}_3^2(4p_o)$

Hier ist

$$\mathcal{E}_3^o(4p_o) = -4 \frac{n_R^2}{R} \frac{256 \times 16 \times 2400}{Z^3} \left[1 - \frac{-Z_2 R}{e^2} \left\{ 1 + 0,4375 Z R \right. \right. \\ \left. \left. + 0,09375 Z^2 R^2 + 0,0130283 Z^3 R^3 + 0,007291667 Z^4 R^4 \right. \right. \\ \left. \left. + 0,000423177 Z^5 R^5 + 0,00004882812 Z^6 R^6 \right. \right. \\ \left. \left. + 0,000004069 Z^7 R^7 \right\} \right]$$

und

$$\begin{aligned} \epsilon_3^2(4p) = 0,571424 \frac{n_5^2 R}{R^5} \cdot \frac{256 \times 256 \times 9000}{Z^5} & \left[1 - e^{-\frac{Z_2}{2} R} \right. \\ & \cdot \left. \left\{ 1 + 0,5 ZR \right. \right. \\ & + 0,125 Z^2 R^2 + 0,02083333 Z^3 R^3 + 0,002604167 Z^4 R^4 \\ & + 0,000967881 Z^5 R^5 + 0,000017361 Z^6 R^6 \\ & + 0,000004340278 R^7 Z^7 + 0,000001356337 R^8 Z^8 \\ & \left. \left. + 0,000000339084 R^9 Z^9 \right\} \right] \end{aligned}$$

schließlich

$$\epsilon_4 = 4/R \left(6 + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right) \text{ a.E.}$$

Tabelle (4) zeigt die berechneten Energiewerte und die entsprechenden effektiven Kernladungszahlen Z_2 für Ne und CH_4 .

Tabelle (4): Zustandsenergie von Ne und CH_4

$$\left[(1s)^1 (2s)^2 (2p)^6 (4p_0)^1 \right]$$

für Ne	für CH_4
$\mathcal{L} = 9,606$	$\mathcal{L} = 5,864$
$\sigma = 3,602$	$\delta = 1,682$
$Z_2 = 4,295$	$Z_2 = 2,273$
	$R = 1,990$
$\epsilon_0 = -98,6117 \text{ a.E.}$	$\epsilon_0 = -28,6712 \text{ a.E.}$
$\epsilon_1 = -44,3676 \text{ "}$	$\epsilon_1 = -18,3804 \text{ "}$
$\epsilon_2 = 47,7910 \text{ "}$	$\epsilon_2 = 22,6606 \text{ "}$
	$\epsilon_3 = -17,8900 \text{ "}$
	$\epsilon_4 = 13,9067 \text{ "}$
$E = -95,1883 \text{ a.E.}$	$E = -28,3743 \text{ a.E.}$

5) Der Elektronenübergang $(1s) \rightarrow (3d)$ bei CH_4

(5-1) Gruppentheoretische Überlegungen

Nach den Auswahlregeln sind bei Neon nur die Übergänge $(1s) \rightarrow (3p)$, $(1s) \rightarrow (4p)$, ..., d.h. die Übergänge vom $1s$ - zum p -Niveau, erlaubt ($\Delta l = \pm 1$).

Diese Auswahlregel gilt auch für Moleküle. Bei der Betrachtung der Symmetrieverhältnisse (Tetraeder) treten jedoch noch weitere Übergänge auf, die bei Atomen verboten sind. Außerdem spalten entartete Linien infolge der tetraedrischen Störung durch die Protonen auf.

Nach dem Franck-Condon'schen Prinzip ist es verständlich, daß bei Methan wegen der niedrigeren Symmetrie gegenüber dem kugelsymmetrischen Neon-Feld mehrere Linien auftreten, die bei Neon nicht erlaubt sind.

Die angenommene Symmetriegruppe für Methan ist T_d und die Charaktertafel dieser Gruppe lautet (Tab. 5):

Tabelle (5): Charaktertafel der T_d -Gruppe

T_d	E	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
E	2	2	0	0	-1
T_1	3	-1	-1	1	0
T_2	3	-1	1	-1	0

Die Gruppe hat zwei eindimensionale, eine zweidimensionale und zwei dreidimensionale Darstellungen; die 24 Symmetrieelemente sind E, $3C_2$, $6C_4$, $6C_2$ und $8C_3$.

Die Charaktertafel der Kugeldrehgruppe wurde für $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$ und $l = 3$ nach der Besseschen Formel berechnet⁵⁾:

$$\chi(\varphi) = \frac{\sin(l+1/2)\varphi}{\sin \varphi/2}$$

wobei der Charakter $\chi(\varphi)$ ermittelt werden kann.
 φ ist der Drehwinkel.

Im allgemeinen ist:

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{\sin (1+1/2)\varphi}{\sin \varphi/2} = 2l + 1$$

d.h.

$$\begin{aligned}
 l = 0 & ; \quad \chi(\varphi) = 2l + 1 \\
 l = \pi & ; \quad \chi(\varphi) = (-1)^l \\
 l = \pi/2 & ; \quad \chi(\varphi) = (-1)^{l/2} \\
 & \quad \quad \quad 1 \text{ wenn } l = 3m \\
 l = 2\pi/3 & ; \quad \chi(\varphi) = 0 \quad " \quad l = 3m + 1 \\
 & \quad \quad \quad -1 \quad " \quad l = 3m + 2
 \end{aligned}$$

Tabelle (6) zeigt die berechneten Werte von $\chi(\varphi)$ für die Symmetrie-Elemente.

Tabelle (6): Die Werte von $\chi(\varphi)$

T_d $\varphi =$	E	$3C_2$	$6S_4$	$6C_2$	$8C_3$
	0	π	$\pi/2$	π	$2\pi/3$
$\chi(\varphi)$					
$l = 0$	1	1	1	1	1
$l = 1$	3	-1	1	-1	0
$l = 2$	5	-1	-1	1	-1
$l = 3$	7	-1	-1	-1	1

Unter Berücksichtigung des Symmetrieeoperators R werden die Werte von $\chi(R)$ berechnet:

Tabelle (6-1)

T_d	E	$3C_2$	$6S_4$	6	$8C_3$
$l = 0, \chi(R)$	4	0	0	2	1
$l = 1, \chi(R)$	12	0	0	-2	0
$l = 2, \chi(R)$	20	0	0	2	-1
$l = 3, \chi(R)$	28	0	0	-2	1

Mit Hilfe folgender Formel zum Ausreduzieren:

$$\lambda(\vec{r}) = \frac{1}{K} \sum_K \chi(K) \gamma(K)$$

werden letztlich die Verhältnisse zwischen 1 und A_1 , A_2 , E, T_1 und T_2 berechnet (Tab. 7).

Tabelle (7)

1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
0	1	0	0	0	1
1	0	0	1	2	1
2	1	0	2	3	2
3	1	2	1	3	4

Aus der Tabelle (7) kann man entnehmen, daß die s-Terme ($l=0$) einmal einfach und einmal dreifach, die p-Terme ($l=1$) einmal zweifach und dreimal dreifach und die d-Terme ($l=2$) einmal einfach, zweimal zweifach und fünfmal dreifach entartet sind.

Die Aufspaltung, die durch den Übergang von Kugelsymmetrie zur Tetraedersymmetrie verursacht wird, zeigt folgendes Schema:

5 p	3 d	$(A_1+2E+3T_1+2T_2)$
4 p	3 d	
3 p		
2 p	2 p	$(E+2T_1+T_2)$
2 s	2 s	(A_1+T_2)
1 s	1 s	(A_1+T_2)

kugelsymmetrisches Atom

tetraedrische Moleküle

Tabelle (8) zeigt die Bildung des direkten Produktes für die T_d -Gruppe.

Tabelle (8): Bildung des direkten Produktes für T_d

	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1
E	E	E	A_1+A_2+E	T_1+T_2	T_1+T_2
T_1	T_1	T_1	T_1+T_2	$A_1+E+T_1+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$
T_2	T_2	T_2	T_1+T_2	$A_2+E+T_1+T_2$	$A_1+E+T_1+T_2$

Von A_1 aus ist nur der Übergang T_2 erlaubt.

$$A_1 T_2 T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

Daher ist der Übergang $(1s) \rightarrow (3d)$ bei Methan erlaubt, aber im Feld von Neon verboten.

Wie sich aus der obigen Betrachtung ergibt, wurden mehrere verbotene Linien beim Atom durch die Störung der tetraedrisch angeordneten Protonen erlaubt.

Wir wollen jedoch als spezielles Beispiel den $(1s) \rightarrow (3d_o)$ -Übergang im Auge halten und den Energiezustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d_o)^1]$ berechnen.

(5-2) Die Energie für den Zustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d_o)^1]$
von Methan

Die Absolutberechnung des Energiezustandes $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d_o)^1]$ wird nach der allgemeinen Methode wie bei der Berechnung der Zustände $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p_o)^1]$, $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p_o)^1]$ durchgeführt.

$$E_o = -1/2 \alpha^2 - 4 \beta^2 - Z_3^2/18 \quad \text{a.E.}$$

$$E_A = E_A' + E_A^2 + E_A^3$$

wobei $\mathcal{E}_1' = \mathcal{A} (\mathcal{A} - 6)$

$$\mathcal{E}_1^2 = (2\mathcal{A} - 6) \left[\frac{\mathcal{A}(3 - 4\mathcal{A}\mathcal{A} + \mathcal{A}^2\mathcal{A}^2)}{\mathcal{A}} + 3\mathcal{A} \right]$$

$$\mathcal{E}_1^3 = (2\mathcal{A}_3 - 6) \mathcal{A}_3/9$$

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_2^+ + \mathcal{E}_2'(3d_0)$$

wobei $\mathcal{E}_2'(3d_0) = F_{(10,32)}^0 + 2F_{(20,32)}^0 + 6F_{(20,32)}^0 - 1/5 G_{(20,32)}^2$
 $- 2/5 G_{(21,32)}^1 - 189/245 G_{(21,32)}^3$

$$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_3(\text{CH}_4^+) + \mathcal{E}_3(3d_0)$$

wobei $\mathcal{E}_3(3d_0) = \mathcal{E}_3^0(3d_0) + \mathcal{E}_3^2(3d_0) + \mathcal{E}_3^4(3d_0)$

Hier ist

$$\mathcal{E}_3^0(3d_0) = -\frac{47R^2}{R} \left[\frac{45}{8j^7} - e^{-2jR} \left\{ \frac{45}{8j^7} + \frac{75R}{8j^6} + \frac{15R^2}{2j^5} + \frac{15R^3}{4j^4} + \frac{5R^4}{4j^3} + \frac{R^5}{4j^2} \right\} \right]$$

$$\mathcal{E}_3^2(3d_0) = 1.63265143 \frac{\pi R^2}{R^3} \left[\frac{315}{4j^9} - e^{-2jR} \left\{ \frac{315}{4j^9} + \frac{315R}{2j^8} + \frac{315R^2}{2j^7} + \frac{105R^3}{j^6} + \frac{105R^4}{2j^5} + \frac{165R^5}{8j^4} + \frac{25R^6}{4j^3} + \frac{5R^7}{4j^2} \right\} \right]$$

$$\mathcal{E}_3^4(3d_0) = -0.530620326 \pi R^2/R^5 \left[\frac{315 \times 45}{8j^{11}} - e^{-2jR} \left\{ \frac{315 \times 45}{8j^{11}} + \frac{315 \times 45R}{4j^{10}} + \frac{315 \times 45R^2}{4j^9} + \frac{315 \times 15R^3}{2j^8} + \frac{105 \times 45R^4}{4j^7} + \frac{21 \times 45R^5}{2j^6} + \frac{315R^6}{2j^5} + \frac{45R^7}{j^4} + \frac{45R^8}{4j^3} + \frac{9R^9}{4j^2} \right\} \right]$$

wobei $z = \mathcal{A}_3/3$ ist und die Koeffizienten unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse des Methans bestimmt wurden.

Schließlich ergibt sich $\mathcal{E}_4 = \frac{27,6742350}{R}$ a.E.

Dadurch bekommt man die Gesamtenergie für den Energiezustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d_0)^1]$ von Methan.

$$E \leq \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4$$

Tabelle (9) zeigt die berechneten Werte der einzelnen und gesamten Energie und die effektive Kernladungszahl für das 3d-Elektron ($\mathcal{A}_3$).

Tabelle (9): Zustandsenergie von CH_4 $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d_o)^1]$

α	= 5,864
δ	= 1,682
Z_3	= 2,357
R	= 1,990
ϵ_o	= - 28,5097 a.E.
ϵ_1	= - 18,1877 "
ϵ_2	= 22,6926 "
ϵ_3	= - 18,2619 "
ϵ_4	= 13,9067 "
E	= - 28,4601 a.E.

6) Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Oszillatorenstärke

Die Übergangswahrscheinlichkeit $W(i,f)$ für den Übergang des Elektrons aus dem Zustand i niedrigerer Energie E_i in den Zustand f höherer Energie E_f ist proportional dem Quadrat der Dipolelemente.

Diese sind

$$\begin{aligned} R_x &= e \int \psi_i^* (\sum x_i) \psi_f d\tau \\ R_y &= e \int \psi_i^* (\sum y_i) \psi_f d\tau \\ R_z &= e \int \psi_i^* (\sum z_i) \psi_f d\tau \end{aligned} \quad (20)$$

wobei bei der Absorption ein Atomelektron aus dem Niveau i mit der Wellenfunktion $\psi_i(x,y,z)$ in das Niveau f mit der Wellenfunktion $\psi_f(x,y,z)$ übergeht. Der Index x,y oder z bedeutet die Richtung der Dipol-Übergänge.

Für $W(i,f)$ gilt

$$W(i,f) = \frac{16 \pi^4 e^2}{3 h c^3} \cdot \nu_{i,f}^3 \cdot R^2(i,f) \quad (21)$$

Dabei ist

$$R^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2 \quad (22)$$

und ν : Absorptionsfrequenz der Photonen, die bei dem Übergang des Elektrons im Atom oder Molekül aus dem Zustand i in den Zustand f mit der Energie $h\nu$ absorbiert werden.

Die Wellenfunktionen sind generalisierte wasserstoffähnliche Eigenfunktionen, mit denen wir die Energiewerte ausgerechnet haben. Bei der Benutzung dieser Wellenfunktionen und der entsprechenden effektiven Kernladungszahlen haben wir für die optischen Übergänge die Übergangswahrscheinlichkeit wie folgt berechnet:

(6-1) Die Übergänge $(1s) \rightarrow (3p_0)$ und $(1s) \rightarrow (4p_0)$

Weil wir nur den Übergang $(1s) \rightarrow (3p_0)$, $(1s) \rightarrow (4p_0)$, d.h. $m = 0$ behandelt haben, interessieren uns nur die Dipolelemente der Z-Richtung des Überganges.

Die benutzte Eigenfunktion für das $3p_0$ -Elektron ist

$$\phi_{3p_0} = n_4 Z_1 r (6 - Z_1 r) e^{-Z_1 r/3} \cos \theta$$

Nach (20) wird das Dipolelement R_z berechnet und lautet:

$$R_z = \frac{4\sqrt{2} \alpha^3 Z_1^3}{243} \left\{ \frac{144 Z_1}{(\alpha + w)^5} - \frac{120 Z_1^2}{(\alpha + w)^6} \right\}$$

wobei $w = Z_1/3$ ist.

Mit Hilfe der berechneten effektiven Kernladung und Z_1 wird R_z bestimmt (für Neon und Methan). Schließlich wird die Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang $(1s) \rightarrow (4p_0)$ berechnet.

Die benutzte Wellenfunktion für das $4p_0$ -Elektron ist

$$\phi_{4p_0} = n_5 Z_2 r (80 - 20 Z_2 r + Z_2^2 r^2) e^{-Z_2 r/4} \cos \theta$$

Das Dipol-Element der Z-Richtung R_z ist

$$R_z = 1/128 \sqrt{\frac{\alpha^3 Z_2^3}{45}} \left\{ \frac{80 Z_2}{(\alpha + y)^5} - \frac{20 Z_2^2}{(\alpha + y)^6} - \frac{Z_2^3}{(\alpha + y)^7} \right\}$$

wobei $y = Z_2/4$ ist.

Mit Hilfe der berechneten effektiven Kernladungszahl für die 1s- und 4p-Elektronen in dem Zustand $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p_0)^1]$, $\mathcal{L}$ und Z_2 bekommt man die Übergangswahrscheinlichkeit für Neon und Methan. Tabelle (10) gibt die berechnete relative Übergangswahrscheinlichkeit an.

Tabelle (10): Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeit

	$(1s) \rightarrow (3p_0)$	$(1s) \rightarrow (4p_0)$
Ne	1	: 0,184
CH ₄	1	: 0,244

(6-2) Der Übergang $(1s) \rightarrow (3d_0)$

Weil der Übergang von der 1s-Schale zur $3d_0$ -Schale, der bei den Atomen verboten, jedoch für CH₄ möglich ist, wollen wir diesen Übergang qualitativ betrachten.

Wenn man aber wie bei der Berechnung für die Übergänge $(1s) \rightarrow (3p_0)$ und $(1s) \rightarrow (4p_0)$ die Wellenfunktion nullter Näherung (Neon-Eigenfunktion) benutzt, ist die Übergangswahrscheinlichkeit null, da es sich hierbei um Atomeigenfunktionen handelt, denn der Übergang $(1s) \rightarrow (3d_0)$ kommt ja nur zustande, weil CH₄ keine Kugelsymmetrie mehr besitzt.

Bei der Berechnung des Überganges, der durch die strukturellen Eigenschaften des Methans verursacht wird, kann man zwei Wege einschlagen, damit man überhaupt von null verschiedene Werte der Übergangswahrscheinlichkeit erhält;

1. Berechnung mit einer molekularen Eigenfunktion
2. Berechnung mit einer Atomeigenfunktion in erster Näherung.

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit $(1s) \rightarrow (3d_0)$ mit einer Methan-Molekular-Eigenfunktion ist sehr umfangreich und rechnerisch nicht leicht. Wir entscheiden uns für den zweiten Weg.

Wenn wir mit $\phi^{(1)}$ die Eigenfunktion erster Näherung und mit $\phi^{(0)}$ die nullte Näherung bezeichnen, folgen gemäß der Störungstheorie

$$\phi_{(1s)}^{(1)} = \phi_{(1s)}^{(0)} + \sum_m \frac{\int \phi_m^{(0)*} H^{(1)} \phi_{(1s)}^{(0)} d\tau}{\epsilon_{1s}^{(0)} - \epsilon_m} \phi_m^{(0)} \quad \text{für } 1s\text{-Elektron} \quad (A)$$

und

$$\phi_{(3d_0)}^{(1)} = \phi_{(3d_0)}^{(0)} + \sum_m \frac{\int \phi_m^{(0)*} H^{(1)} \phi_{(3d_0)}^{(0)} d\tau}{\epsilon_{3d_0}^{(0)} - \epsilon_m} \phi_m^{(0)} \quad \text{für } 3d\text{-Elektron} \quad (B)$$

für den Zustand $[(1s)^1(2s)^2(3p)^6(3d_0)^1]$ von CH_4 .

m bedeutet im Fall (A) $2s, 2p_+, 2p_0, 2p_-$ und $3d_0$, im Fall (B) $1s, 2s, 2p_+, 2p_0$ und $2p_-$ -Elektronen.

Für $H^{(1)}$ setzen wir

$$H^{(1)} = - \frac{(Z-\alpha)e^2}{r} - \sum_i^8 \frac{(Z-2\delta)e^2}{r_i} - \frac{(Z-Z_3)e^2}{r} + \sum_{i,j=1}^{10} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \sum_{k=4}^4 \frac{e^2}{r_{ik}} + \frac{4e^2}{R} \left(6 + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right)$$

Das Dipol-Element R_z wird dann

$$R_z = \int \phi_{(1s)}^{(1)*} z \phi_{(3d_0)}^{(1)} d\tau \neq 0$$

und ist von null verschieden.

Mit Hilfe dieses Übergangsdipolmomentes wird die Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang $(1s) \rightarrow (3d_0)$ berechnet.

(6-3) Die Oszillatorenstärke und Intensität

Die Oszillatorenstärken verteilen sich über die verschiedenen, beim Absorptionsprozess möglichen Elektronenübergänge von einem Niveau auf andere Niveaus mit geringer Energie und in den kontinuierlichen Energiebereich des Atoms oder Moleküls.

Die Intensität des Überganges von dem Zustand i zum Zustand f ist pro Volumeneinheit ⁹⁾

$$I_{i,f} = \frac{4 \pi^2 e^2}{3 c^3 R^2} \cdot \nu_{i,f}^4 \cdot R_0^2(i,f) \quad (23)$$

Wir fordern, daß ein klassischer Oszillator der Frequenz ν_{if} in der Zeiteinheit die gleiche Energie absorbiert wie das ganze Atom bei einer Absorption derselben Frequenz.

Damit die Wirkung dieses einen Oszillators der Wirkung des ganzen Atoms äquivalent ist, muß man diesem Oszillator eine bestimmte "Oszillatorenstärke" O_{if} zuschreiben.

Zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit W_{if} und der Oszillatorenstärke O_{if} gilt folgende Beziehung:

$$O_{if} = \frac{2 \pi^2 m}{3 h} \cdot \nu_{i,f} \cdot g_i \cdot R_0^2(i,f) \quad (24)$$

wobei g_i den Entartungsgrad der Energie-Niveaus bedeutet. Wenn man die Oszillatorenstärke für alle möglichen Übergänge eines Atoms oder Moleküls aus dem Zustand i in irgendeinen Zustand f addiert und zu dieser Summe noch das Integral von $d_{O_{if}}$ erstreckt über den ganzen kontinuierlichen Bereich hinzufügt, erhält man die Anzahl Z_i der

Atom- bzw. Molekularelektronen, die sich auf dem Niveau 1 befinden.

$$Z_1 = \sum_f O_{1f} + a \int O_{1f} \quad (25)$$

Die Summe der Oszillatorenstärke kann experimentell bestimmt werden.

Die Erfahrung zeigt, daß die Oszillatorenstärken für die Übergänge auf die äußeren Atomniveaus sehr klein sind. Daher unterscheidet sich die integrale Oszillatorenstärke der K-Schale schwerer Atome nur sehr wenig von der Oszillatorenstärke der kontinuierlichen Absorption.

7) Über das Auger-Elektron

Im Zusammenhang mit den verschiedenen Elektronenzuständen, die durch den Ionisierungsprozeß und die Elektronenübergänge verursacht werden, haben wir eine theoretische Erklärung der Auger-Elektron-Übergänge bei CH_4 durchgeführt.

Ein in einer inneren Schale ionisiertes Atom kann durch zwei verschiedene Prozesse diese Schale wieder voll besetzen:

- a) Emission eines Röntgenquantens
- b) Strahlungsloser Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale unter gleichzeitiger Emission eines zweiten Elektrons aus einer der höheren Schalen.

Dieses zweite Elektron hat eine definierte Energie und wird Auger-Elektron genannt.

W. Mehlhorn ⁷⁾ hat die Energie des Auger-Elektrons bei CH_4 gemessen, konnte jedoch keine Angaben über die damit verbundenen Übergänge machen.

Die Elektronenkonfiguration in der K- und L-Schale bei CH_4 für den Anfangszustand ist $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ und für den Endzustand gibt es folgende Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} & [(1s)^2; (2s)^0(2p)^6] \\ & [(1s)^2; (2s)^1(2p)^5] \\ & [(1s)^2; (2s)^2(2p)^4] \end{aligned}$$

Mit der Modellrechnung wurden alle möglichen Elektronenzustände dafür berechnet und zwar die Zustände $[(1s)^2(2s)^1(2p)^6]$, $[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$, $[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$, $[(1s)^2(2s)^2(2p)^5]$ und $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$ bei CH_4 .

(1) Zustand $[(1s)^2(2s)^1(2p)^6]$ bei CH_4 :

$$\epsilon_0 = -\alpha^2 - \frac{7}{2} \delta^2 \quad \text{a.E.}$$

$$\epsilon_1 = 2\alpha(\alpha - 6) + (2\delta - 6) \left[\frac{\delta(3 - 4\beta\delta + 2\beta^2\delta^2)}{2A} + 3\delta \right]$$

$$\begin{aligned} \epsilon_2 = & F_{(10,10)}^0 + 2F_{(10,20)}^0 + 12F_{(10,21)}^0 + 6F_{(20,21)}^0 \\ & + 15F_{(21,21)}^0 - 6/5 F_{(21,21)}^2 - 2G_{(10,21)}^1 \\ & - G_{(10,20)}^0 - G_{(20,21)}^1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_3 = & -32/R - 12/AR + 12/AR \cdot \beta\delta - 4\beta^2\delta^2/AR + 8e^{-\alpha R}(\alpha + 1/R) \\ & + 4\exp(-2\delta R) \{ 9\delta + 6\delta^2 R + 2\delta^3 R^2 + 7/R \\ & + 1/A(9/2 \cdot \delta + 3\delta^2 R + \delta^3 R^2 - 4\beta\delta^2 - 2\beta\delta^3 R + \beta^2\delta^3) \} \end{aligned}$$

und schließlich

$$\epsilon_4 = 4/R(6 + 3\sqrt{6}/8) \text{ a.E.}$$

Daraus wird die Gesamtenergie berechnet

$$E \leq \epsilon_0 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4$$

(2) Zustand $[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$ bei CH_4 :

$$\epsilon_0 = -\alpha^2 - 3\delta^2 \quad \text{a.E.}$$

$$\epsilon_1 = 2\alpha(\alpha - 6) + (2\delta - 6) \cdot 3\delta$$

$$\epsilon_2 = F_{(10,10)}^0 + 12F_{(10,21)}^0 + 15F_{(21,21)}^0 - 6/5 F_{(21,21)}^2 - 2G_{(10,21)}^1$$

$$\epsilon_3 = -32/R + 8e^{-2\alpha R}(\alpha + 1/R) + 4e^{-2\delta R}(6/R + 9\delta + 6\delta^2 R + 2\delta^3 R^2)$$

und schließlich

$$\mathcal{E}_4 = 4/R(6 + 3\sqrt{6}/8) \text{ a.E.}$$

Daraus folgt die Gesamtenergie

$$E \leq \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4 \text{ a.E.}$$

(3) Zustand $[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$ bei CH_4 :

$$\mathcal{E}_0 = -\alpha^2 - 3\delta^2 \text{ a.E.}$$

$$\mathcal{E}_1 = 2\alpha(\alpha - 6) + (2\delta - 6) \left[\frac{\delta(3 - 4\beta\delta + 2\beta^2\delta^2)}{2A} + \frac{5}{2}\delta \right]$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_2 = & F^0_{(10,10)} + 2F^0_{(10,20)} + 10F^0_{(10,21)} + 5F^0_{(20,21)} + 10F^0_{(21,21)} \\ & - 4/5F^2_{(21,21)} - 5/3G^1_{(10,21)} - G^0_{(10,20)} - 5/6G^1_{(20,21)} \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_3(1s)^2 + \mathcal{E}_3(2s)^1 + \mathcal{E}_3(2p)^5$$

$$\mathcal{E}_3(1s)^2 = -32/R + 8e^{-2\alpha R}(\alpha + \frac{1}{R})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_3(2s)^1 = & -12/AR + 12/AR \cdot \beta\delta - \frac{4}{AR}\beta^2\delta^2 + 4e^{-2\delta R} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{A} \{ 3\delta^2 R \right. \\ & \left. + \delta^3 R^2 + \frac{9}{2}\delta + \beta^2\delta^3 - 4\beta\delta^2 - 2\beta\delta^3 R \} \right] \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_3(2p)^5 = \mathcal{E}_3^0(2p)^5 + \mathcal{E}_3^2(2p)^5$$

wobei

$$\mathcal{E}_3^0(2p)^5 = -\frac{4}{R} \left[1 - e^{-2\delta R} \left(1 + 1.5\delta R + \delta^2 R^2 + \frac{1}{3}\delta^3 R^3 \right) \right]$$

und

$$\mathcal{E}_3^2(2p)^5 = \frac{0,571424}{R^3} \left[\frac{15}{2\delta^2} - e^{-2\delta R} \left(\frac{15}{2\delta^2} + \frac{15}{\delta}R + 15R^2 + 10\delta R^3 + 5\delta^2 R^4 + \frac{5}{3}\delta^3 R^5 \right) \right]$$

und schließlich

$$\mathcal{E}_4 = 4/R(6 + 3\sqrt{6}/8) \text{ a.E.}$$

Die Gesamtenergie ist

$$E \leq \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4 \text{ a.E.}$$

(4) Zustand $[(1s)^2(2s)^2(2p)^5]$ bei CH_4 :

$$\mathcal{E}_0 = -\alpha^2 - \frac{7}{2} \delta^2$$

$$\mathcal{E}_1 = 2\alpha(\alpha-6) + (2\delta-6) \left[\frac{\delta(3-4\beta\delta+\beta^2\delta^2)}{A} + \frac{5}{2}\delta \right]$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_2 = & P_{(10,10)}^0 + 4P_{(10,20)}^0 + 10P_{(10,21)}^0 + 10P_{(20,21)}^0 + P_{(20,20)}^0 \\ & + 10P_{(21,21)}^0 - 4/5P_{(21,21)}^2 - 5/3G_{(10,21)}^1 - 2G_{(10,20)}^0 \\ & - 5/3G_{(20,21)}^1 \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_3(1s)^2 + \mathcal{E}_3(2s)^2 + \mathcal{E}_3(2p)^5$$

wobei

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_3(2s)^2 = & -24/AR + 24/AR \cdot \beta\delta - \frac{8\beta^2\delta^2}{AR} + 8e^{-2\delta R} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{A} \{ 3\delta^2 \right. \\ & \left. + \delta^3 R^2 + \frac{9}{2}\delta + \beta^2\delta^3 - 4\beta\delta^2 - 2\beta\delta^3 R \} \right] \end{aligned}$$

Die Werte von $\mathcal{E}_3(1s)^2$ und $\mathcal{E}_3(2p)^5$ sind gleich denen des $[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$ Zustands bei Methan.

Und schließlich

$$\mathcal{E}_4 = 4/R (6 + 3\sqrt{6}/8) \text{ a.E.}$$

Die Gesamtenergie ist

$$E \leq \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4 \text{ a.E.}$$

(5) Zustand $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$ bei CH_4 :

$$\mathcal{E}_0 = -\alpha^2 - 3\delta^2 \text{ a.E.}$$

$$\mathcal{E}_1 = 2\alpha(\alpha-6) + (2\delta-6) \left[\frac{\delta(3-4\beta\delta+2\beta^2\delta^2)}{A} + 2\delta \right]$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_2 = & P_{(10,10)}^0 + 4P_{(10,20)}^0 + 8P_{(10,21)}^0 + P_{(20,20)}^0 \\ & + 8P_{(20,21)}^0 + 6P_{(21,21)}^0 - 12/25P_{(21,21)}^2 \\ & - 4/3G_{(10,21)}^1 - 2G_{(10,20)}^0 - 4/3G_{(20,21)}^1 \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_3(1s)^2 + \mathcal{E}_3(2s)^2 + \mathcal{E}_3(2p)^4$$

wobei $\epsilon_{3(2p)}^4 = \epsilon_{3(2p)}^0 + \epsilon_{3(2p)}^2 + \epsilon_{3(2p)}^4$

$$\epsilon_{3(2p)}^0 = -\frac{4}{R} \left[1 - e^{-2\delta R} \left(1 + 1.5\delta R + \delta^2 R^2 + \frac{1}{3}\delta^3 R^3 \right) \right]$$

und
$$\epsilon_{3(2p)}^2 = \frac{0.45714}{R^3} \left[\frac{15}{2\delta^2} - e^{-2\delta R} \left(\frac{15}{2\delta^2} + \frac{15}{\delta} R + 15R^2 + 10\delta R^3 + 5\delta^2 R^4 + \frac{5}{3}\delta^3 R^5 \right) \right]$$

und schließlich

$$\epsilon_4 = 4/R (6 + 3\sqrt{6}/8) \quad \text{a.E.}$$

Daraus ergibt sich

$$E \leq \epsilon_0 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4 \quad \text{a.E.,}$$

wobei E die Gesamtenergie des Systems $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$ ist.

Mit den oben angeführten Elektronenzuständen wollen wir eine theoretische Deutung des Auger-Elektrons, das Mehlhorn gemessen hat, versuchen. Er hat in seiner Arbeit vermutet, daß als Endzustände folgende Zustände möglich sind:



Als Ergebnis seiner Messung hat er diskrete Linienpektren beobachtet. Das deutet darauf hin, daß als Endzustand nur $(CH_4)^{++}$ in Frage kommt.

Für den Zustand $(CH_4)^{++}$ können, wie oben erörtert wurde, drei mögliche Elektronenzustände existieren.

A) $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6] \rightarrow [(1s)^2(2s)^1(2p)^6] \rightarrow [(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$
(für den Endzustand $[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$)

B) $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6] \rightarrow [(1s)^2(2s)^1(2p)^6] \rightarrow [(1s)^2(2s)(2p)^5]$
(für den Endzustand $[(1s)^2(2s)(2p)^5]$)

C) $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6] \rightarrow [(1s)^2(2s)^2(2p)^5] \rightarrow [(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$
(für den Endzustand $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$)

Wir haben alle Energiezustände, die obigen Elektronenzuständen entsprechen, berechnet. Tabelle (11) enthält eine Zusammenstellung.

Tabelle (11): Energiezustände des Methans

E	$[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$	= -28,2937 a.E.
E	$[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$	= -36,8646 "
E	$[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$	= -36,9992 "
E	$[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$	= -37,4841 "
E	$[(1s)^2(2s)^1(2p)^6]$	= -38,2924 "
E	$[(1s)^2(2s)^2(2p)^5]$	= -38,3767 "
E	$[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$	= -38,8050 "

Aus der Tabelle (11) entnehmen wir für den Prozess A) folgende Werte:

$$\begin{aligned}\Delta E_{AA} &= \{ E [(1s)^1(2s)^2(2p)^6] - E [(1s)^2(2s)(2p)^6] \} \\ &\quad - \{ E [(1s)^2(2s)^0(2p)^6] - E [(1s)^2(2s)^1(2p)^6] \} \\ &= E [(1s)^1(2s)^2(2p)^6] - E [(1s)^2(2s)^0(2p)^6] \\ &= 8,5709 \text{ a.E. (th.)} = 233,21 \text{ e.V. (th.)}\end{aligned}$$

Bei dem Prozess B)

$$\begin{aligned}\Delta E_{AB} &= E [(1s)^1(2s)^2(2p)^6] - E [(1s)^2(2s)^1(2p)^5] \\ &= 8,7055 \text{ a.E. (th.)} = 236,87 \text{ e.V. (th.)}\end{aligned}$$

und schließlich für C)

$$\begin{aligned}\Delta E_{AC} &= E [(1s)(2s)^2(2p)^6] - E [(1s)^2(2s)^2(2p)^4] \\ &= 9,1904 \text{ a.E. (th.)} = 250,07 \text{ e.V. (th.)}\end{aligned}$$

wobei ΔE_{AA} , ΔE_{AB} und ΔE_{AC} die Auger-Elektron-Energie für den Elektronenprozess A), B) und C) bedeuten. Wir wollen diese Ergebnisse mit den Mehlhornschen Meßwerten vergleichen.

Tabelle (12) zeigt einen Vergleich zwischen beiden Werten.

Die drei berechneten Energiezustände $[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$, $[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$ und $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$ liegen nebeneinander. Deswegen ist es schwer, festzustellen welcher Zustand gerade dem Endzustand entspricht. Vergleicht man jedoch diese Rechenergebnisse mit den gemessenen Werten von Mehlhorn, so kann man vermuten, daß der wahrscheinlichste Energiezustand $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$ sein wird, und der langsame Abfall seiner Spektrallinien von zwei Nebenlinien herrührt, die den Endzuständen $[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$ und $[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$ entsprechen.

Tabelle (12): Auger-Elektron - Energie

$\Delta E_{AA} = 8,5709 \text{ a.E.}$	} Diese beiden Werte entsprechen zwei Nebenlinien bei der Mehlhorn'schen Messung 7)
$\Delta E_{AB} = 8,7055 \text{ "}$	
$\Delta E_{AC} = 9,1904 \text{ "}$	
$\Delta E_{ex} = 9,0623 \text{ a.E.} = 246,60 \text{ e.V. 7)}$	

8) Diskussion der Ergebnisse

(8-1) Einfluß des (1s)-Elektrons im Feld von Ne und CH₄

Bei der bisherigen Berechnung der Bindungsenergien sind meistens die (1s)-Elektronen als sog. "Abschirmung" betrachtet worden. Tatsächlich stimmen die mittels des Abschirmungsfeldes berechneten Werte mit den experimentellen Werten befriedigend überein.

Bei der Berechnung der Zustandsenergien von Atomen und Molekülen berücksichtigt man auch die (1s)-Elektronen. Im folgenden werden die Anteile der Energie, die durch die Berücksichtigung der (1s)-Elektronen verursacht sind, für verschiedene Elektronenzustände betrachtet.

Diese Energiewerte ergeben sich als Folge der Berechnung der entsprechenden Zustandsenergien.

(a) Für den (1s)-Anteil des Zustandes $[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$ ergibt sich:

$$\mathcal{E}_0' = -\alpha^2$$

$$\mathcal{E}_1' = 2\alpha(\alpha - Z)$$

$$\mathcal{E}_2' = F(10,10) + 4F(10,20) + 12F(10,21) - 2G(10,21) - 2G(10,21)$$

$$\mathcal{E}_3' = -\frac{32}{R} + 8e^{-2\alpha R} \left(\alpha + \frac{1}{R} \right)$$

und schließlich

$$\mathcal{E}_4' = 4/R (2 + 3\sqrt{6}/8) \quad \text{a.E.,}$$

wobei $\mathcal{E}_0'$ die ungestörte Energie, $\mathcal{E}_1'$ die Feldkorrektur, $\mathcal{E}_2'$ die Wechselwirkungsenergie zwischen den (1s)- und den übrigen Elektronen, $\mathcal{E}_3'$ die Wechselwirkungsenergie zwischen (1s)-Elektronen und Protonen und $\mathcal{E}_4'$ die Wechselwirkungsenergie zwischen den Protonen untereinander und mit dem C - Rumpf bedeuten.

Die hier berechnete Energie ist die Gesamtenergie der (1s)-Elektronen.

$$E' \leq \mathcal{E}_0' + \mathcal{E}_1' + \mathcal{E}_2' \quad \text{für Ne}$$

$$\text{und} \quad E' \leq \mathcal{E}_0' + \mathcal{E}_1' + \mathcal{E}_2' + \mathcal{E}_3' + \mathcal{E}_4' \quad \text{für CH}_4,$$

wobei $Z=10$ für Ne und $Z=6$ für CH_4 ist.

(b) Für den (1s)-Anteil des Zustandes $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ erhält man für Ne und CH_4 :

$$\mathcal{E}_0' = -1/2 \cdot \alpha^2$$

$$\mathcal{E}_1' = \alpha(\alpha - Z)$$

$$\varepsilon_2' = 2P_{(10,20)} + 6P_{(10,21)} - G_{(10,21)}^1 - G_{(10,20)}^0$$

$$\varepsilon_3' = -\frac{28}{R} + 4e^{-2\alpha R} \left(\alpha + \frac{1}{R} \right)$$

und schließlich

$$\varepsilon_4' = 4/R (1 + 3\sqrt{6}/8) \quad \text{a.E.}$$

Mit den berechneten effektiven Kernladungszahlen erhält man für die Energieanteile von $[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$ und $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ bei Methan die Werte in Tab. (13).

Tab. (13): Anteil der (1s)-Elektronen bei Methan (in a.E.)

	$[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$	$[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$
ε_0'	- 31,7532	- 17,1933
ε_1'	- 4,1136	- 0,7975
ε_2'	14,0661	6,3275
ε_3'	- 16,0804	- 14,0704
ε_4'	5,8661	3,8561
E'	- 32,0150	- 21,8776

Wie die Tabelle (14) zeigt, ist die Abweichung zwischen den berechneten Energiewerten mit und ohne Abschirmungsfeld sehr klein. Jedoch zeigt, wie erwartet, das Rechenresultat mit einer expliziten Berücksichtigung der beiden (1s)-Elektronen einen besseren Wert als mit Abschirmung der (1s)-Elektronen. Man kann daraus schließen, daß der Einfluß der (1s)-Elektronen auf die C-H-Bindung sehr klein ist, jedoch immerhin eine Rolle spielt.

Tabelle (14): Vergleich der Bindungsenergie C-H mit und ohne Abschirmungsfeld bei CH₄ (in a.E.)

8-Elektronensystem (mit Abschirmung)	- 6,642	a.E.
10-Elektronensystem (ohne 1s-Anteile)	- 6,7903	a.E.
E _{exp.}	- 8,18	a.E.

(8-2) Vergleich zwischen den berechneten Energiewerten von Ne und CH₄

Bei der Berechnung der Energiezustände von Ne und CH₄ wurden schon einige Näherungen eingeführt, z.B. die Born-Oppenheimersche Näherung, die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Bahn und Spin, die Störungsnäherung usw.

Für die Berechnung des Methans wurde außerdem das rohe Pseudo-Neon-Modell benutzt.

Wir wollen nun die Abweichungen der Ergebnisse untersuchen, die durch diese Modellvorstellung verursacht sind. Dabei beschränken wir uns auf Fälle, wo für die Rechenergebnisse für Neon und Methan die experimentellen Werte bekannt sind. Die Fehler werden prozentual berechnet und miteinander verglichen.

$$\frac{E_{\text{exp.}} - E_{\text{th.}}}{E_{\text{exp.}}} \times 100 = \% \text{ Fehler}$$

Tabelle (15) zeigt den berechneten prozentualen Fehler bei den Energien des Grundzustands von Neon und Methan (Tab. 15).

Tabelle (15): Prozentuale Fehler bei Neon und Methan
(Grundzustand)

CH ₄	$[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$	4,237	%
Ne	$[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$	2,464	%

Wie man aus obigen Berechnungen entnehmen kann, stimmen die Energiewerte, die durch Verwendung des Pseudo-Neon-Modells berechnet worden sind, mit den experimentellen Werten gut überein. Die Berechnung der Energiezustände des Methans ohne Abschirmungsfeld liefert bessere Ergebnisse als mit Abschirmung der (1s)-Elektronen. Daher kann das Methan-Molekül ohne weiteres als Neon-Atom betrachtet werden.

Die Lage der optischen Niveaus für Methan, deren Energiezustände wir in früheren Abschnitten berechnet haben, ist auch ähnlich der des Neon-Atoms.

Die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten optischen Niveau (3p-Bahn) und der Ionisierungsgrenze ist bei Methan 0,3113 a.E. und bei Neon 0,6196 a.E.

Das deutet darauf hin, daß das Elektronenfeld im Neon-Atom dem Molekül-Elektronenfeld des Methans sehr ähnlich ist. Damit gewinnt das Pseudo-Neon-Modell eine weitere Stütze.

(8-3) Quantendefekt

Ein Atom oder Molekül, in dem ein K-Elektron durch einen Absorptionsprozeß auf ein optisches np-Niveau gehoben worden ist, hat eine effektive Ladung γ , die sich nur wenig von Eins unterscheidet.

Bei einem Vergleich der Intensitäten benachbarter Absorptionslinien können wir den Frequenzunterschied vernachlässigen.

Die effektiven Hauptquantenzahlen der äußeren Niveaus ergeben sich aus der Differenz $n - \Delta = n^*$, wobei n die Hauptquantenzahl dieser Niveaus und Δ die Rydberger-Korrektur, den sog. "Quantendefekt" bedeutet.

Diese Korrektur wird bei den optischen Niveaus der wasserstoffähnlichen Atome eingeführt und berücksichtigt die Polarisierung des Atomrumpfes durch das optische Elektron.

Für die nicht eintauchenden np-Bahnen (d.h. für den Fall, daß das np-Elektron nicht in die Elektronenschale des Atom- bzw. Molekül-Rumpfes eindringt) hängt der Quantendefekt mit dem Polarisationskoeffizienten des Atomrumpfes in folgender Weise zusammen ⁹⁾:

$$\Delta = 1,33 \times 10^{24} \alpha \gamma \approx 1,33 \times 10^{24} \alpha \quad (26)$$

Wenn wir nun für alle selektiven Absorptionslinien $\Delta = \text{const.}$, $\nu = \text{const.}$ und $\gamma = 1$ setzen ⁸⁾, erhalten wir nach Formel

$$\bar{c}_n = \frac{\gamma^5 \nu}{Z^7 (n^*)^3} \quad (27)$$

für das Intensitätsverhältnis der ersten drei Linien für Neon und Methan die Beziehung:

$$\bar{c}_1 : \bar{c}_2 : \bar{c}_3 = \frac{1}{(3-\Delta)^3} : \frac{1}{(4-\Delta)^3} : \frac{1}{(5-\Delta)^3} \quad (28)$$

wobei $\bar{c}$ die Intensität, n^* die effektive Hauptquantenzahl für das äußere Niveau des Überganges, Z die Ladungszahl, γ die effektive Ladung des Atomrumpfes für das äußere Niveau (np-) nach der Ionisation des inneren K-Niveaus und ν die Frequenz der Absorption sind.

Man kann nun aus dem Verhältnis der berechneten Intensität nach obiger Formel den Quantendefekt berechnen.

An dieser Stelle wird zunächst der Quantendefekt für die optischen Übergänge mit den berechneten effektiven Kernladungszahlen errechnet.

Tabelle (16) zeigt den berechneten Quantendefekt.

Tabelle (16): Quantendefekt

	(exp.)	(th.)
Neon	-	1,68
Methan	1,013 ¹¹⁾	1,33

(8-4) Die Feinstruktur der Röntgen-Absorptionsspektren und
die K-Kanten-Verschiebung durch Bindungspartner

Die Theorie der Röntgen-Absorptionsspektren einatomiger Gase ist von Wainstein und Nargutt ⁸⁾ entwickelt worden. Das Problem der Absorption durch ein Atom innerhalb eines zweiatomigen Moleküls hat Kronig untersucht ¹⁾.

Hartree, Kronig und Petersen entwickelten eine Theorie für symmetrische mehratomige Moleküle. In ihrer Arbeit wurde die K-Absorptionslinie des Germanium im GeCl_4 -Molekül untersucht, das einen Tetraeder bildet, in dessen Zentren sich das Ge-Atom befindet, während die Ecken von den Cl-Atomen besetzt sind.

Hat das Molekül mehrere an der Streuung beteiligte Atome, so setzt sich die von jedem einzelnen Atom herrührende Feinstruktur der Absorption linear zusammen.

$$\overline{\chi-1} = \overline{\sum (\chi_s - 1)} \quad (29)$$

$$\text{wobei} \quad \chi = \frac{\chi_2^2(i,k) + y_2^2(i,k) + \beta_2^2(i,k)}{\chi_1^2(i,k) + y_1^2(i,k) + \beta_1^2(i,k)} \quad (30)$$

$$\text{und} \quad \chi_1(i,k) = \iiint \psi_i(x,y,z) \chi \psi_k(x,y,z) dx dy dz \quad \text{ist.} \quad (31)$$

Wir bezeichnen die Dipolelemente mit $x_1(i,k)$, $y_1(i,k)$, $z_1(i,k)$ für ein isoliertes Atom und mit $x_2(i,k)$, $y_2(i,k)$, $z_2(i,k)$ für ein Atom innerhalb eines zweiatomigen Moleküls

bei dem Übergang vom i-ten in den k-ten Zustand.

Die Autoren berechnen nun die Kurve der K-Absorption des Ge-Atoms in GeCl_4 , ferner die Abstände der aufeinanderfolgenden Maxima und Minima dieser Kurve von der Kante der K-Absorption und vergleichen die Ergebnisse mit dem Experiment.

Unsere Berechnung über die Elektronenzustände für Methan und Neon dienen schließlich auch zur theoretischen Deutung der K-Absorptionsspektren von Kohlenstoff im Feld von vier Protonen und von Neon.

Tabelle (17) faßt die theoretischen und experimentellen Werte zusammen. Wie Tabelle (17) zeigt, ist die Abweichung der theoretischen Rechenergebnisse für die Energiedifferenz von den experimentell gemessenen Spektrallinien sehr klein.

In einem früheren Abschnitt wurde eine prozentuale Abweichung im Falle einer Zustandsenergie zwischen experimentellen und theoretischen Werten angegeben (Tab. 17).

Tabelle (17): Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Energiewerte bei Neon und Methan in a.E.

	Berechn.	Exp.
$\text{Ne}^0 [(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$	- 126,3096	- 129,5 13)
$\text{Ne}^+ [(1s)(2s)^2(2p)^6]$	- 94,8597	-
$\text{CH}_4^0 [(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$	- 38,8050	- 40,522 15)
$\text{CH}_4^+ [(1s)(2s)^2(2p)^6]$	- 28,2937	-
ΔE_{Ne}	31,4499 = 855,745 e.V.	31,9000 11) = 868,0 e.V.
ΔE_{CH_4}	10,5113 = 286,0 e.V.	10,6211 11) = 289,0 e.V.

Für die Zustandsenergie des ionisierten Zustands $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ liegen keine experimentellen Werte vor, weil es sich hier lediglich um eine Energiedifferenz handelt, spielen die Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten in bezug auf die Zustandsenergie eine geringe Rolle. Das liegt daran, daß bei der Berechnung sowohl die Grundzustandsenergie als auch die Energie des ionisierten Zustandes höher als die experimentellen Werte liegen. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten läßt sich dann dadurch erklären, daß beide Energiezustände um etwa die gleichen Beträge zu höheren Energien verschoben sind. Dadurch wurde die Energiedifferenz nicht wesentlich verändert.

Im Anschluß an die Feinstruktur der Röntgen-Absorptionsspektren für Methan wird eine Betrachtung über die Verschiebung der Kohlenstoff-K-Kante gemacht.

Unter K-Kantenverschiebung versteht man die Wellenlängenänderung der Röntgen-K-Kante von einem Atom in mehratomigen Molekülen durch die Bindungspartner. Für die Untersuchung über die K-Kanten-Verschiebung eignen sich leichte Moleküle (z.B. die Kohlenstoff-K-Kanten-Verschiebung zwischen verschiedenen Bindungspartnern CH_4 , CH_3X , CH_2X_2 , CHX_3 , und CX_4 , wobei X = Halogen ist). Weil wir nur Methan untersucht haben, kann darüber keine Aussage gemacht werden, aber die theoretische Deutung für Methan dient einer weiteren Untersuchung der K-Kanten-Verschiebung der Kohlenstoff-K-Kante in substituiertem Methan.

Durch eine Berechnung der Bindungsenergie des (1s)-Elektrons bei Kohlenstoff, die experimentell sehr schwierig zu messen ist, haben wir als Beispiel dafür, einen Vergleich der Bindungsenergien des (1s)-Elektrons zwischen Kohlenstoff (C), Methan (CH_4) und Graphit (C_{∞}) gemacht (Tab. 18).

Tabelle (18) : Verhältnisse der Bindungsenergien des (1s)-
Elektrons zwischen C, CH₄ und C_∞ in e.V.

	C	CH ₄	C _∞ 12)
E(e.V.)	307,730	289,0	283,768

Damit haben wir festgestellt, daß die Bindungsenergie des K-Elektrons bei Methan zwischen der Bindungsenergie des Kohlenstoffs und Graphits liegt.

Tabelle (18) zeigt das Verhältnis der Bindungsenergien zwischen C, CH₄ und C_∞ in e.V., wobei für C_∞ nur der experimentelle Wert angegeben ist.

9) Zusammenfassung

Mit Hilfe des Pseudo-Neon-Modells wurden folgende Elektronenzustände des Methans bestimmt:

$$\begin{aligned} &[(1s)^2(2s)^2(2p)^6], [(1s)^1(2s)^2(2p)^6], \\ &[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p_0)^1], [(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p_0)^1], \\ &[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d_0)^1], [(1s)^2(2s)^1(2p)^5], \\ &[(1s)^2(2s)^1(2p)^6], [(1s)^2(2s)^2(2p)^4], [(1s)^2(2s)^0(2p)^6] \\ &[(1s)^2(2s)^2(2p)^5] \text{ und } [(1s)^2(2s)^1(2p)^6]. \end{aligned}$$

Bei der Absolutberechnung der Energiezustände wurden die Gesamtenergien der Systeme zuerst analytisch berechnet und dann mit einer programmgesteuerten elektronischen Rechenmaschine (Zuse 23) minimisiert.

Mit den berechneten Energiezuständen wurde eine theoretische Deutung für die Lage der Röntgen- und Auger-Linie des Methans durchgeführt. Zuerst wurde die Bindungsenergie des (1s)-Elektrons bei Methan und Neon berechnet, dann die optischen Übergänge. Durch die Berechnung des Auger-Elektrons konnte eine theoretische Aussage über die Arbeit von Mehlhorn ⁷⁾ gemacht werden.

Die Rechenergebnisse stimmen mit den experimentellen Werten befriedigend überein.

Weiter wurden die relative Übergangswahrscheinlichkeit, die Intensitäten der Übergänge und die Oszillatorenstärke erörtert.

Diese Berechnungen können als Vorstufe für die Berechnung der Kohlenstoff-K-Kanten-Verschiebung bei substituierten Methanen (CH_4 , CH_3X , CH_2X_2 , CHX_3 , CX_4) dienen.

Anhang

Die Werte von F und G, die eine Funktion der effektiven Kernladungszahl sind, werden im folgenden dargestellt.

$$F^0_{(10,10)} = \frac{5}{9} \alpha$$

$$F^0_{(10,20)} = \frac{1}{A} \left[3\alpha + \frac{3}{2}\delta - 2\beta\delta^2 + \beta^2\delta^3 - \frac{\alpha^3\beta^2}{3} - \frac{3}{54}\beta^4\delta^5 - 3\alpha\beta\delta + \alpha\beta^2\delta^2 - \frac{2}{81}\alpha\beta^5\delta^5 - \frac{2}{243}\alpha^2\beta^6\delta^5 + \frac{1}{9}\alpha^3\beta^3\delta - \frac{1}{81}\alpha^3\beta^5\delta^3 - \frac{2}{243}\alpha^3\beta^6\delta^4 \right]$$

$$F^0_{(10,21)} = \alpha + \frac{\delta}{2} - \frac{\alpha^3\beta^2}{9} - \frac{\beta^4\delta^5}{162} - \frac{2\alpha\beta^5\delta^5}{243} - \frac{5\alpha^2\beta^5\delta^5}{243} - \frac{2\alpha^3\beta^3\delta}{27} - \frac{\alpha^3\beta^4\delta^2}{27} - \frac{4\alpha^3\beta^5\delta^3}{243}$$

$$F^0_{(21,21)} = \frac{93}{256} \delta$$

$$F^2_{(21,21)} = \frac{45}{256} \delta$$

$$F^0_{(20,20)} = \frac{1}{A^2} \left[\frac{837}{256} \delta - \frac{231}{32} \beta\delta^2 + \frac{27}{4} \beta^2\delta^3 - \frac{25}{8} \beta^3\delta^4 + \frac{5}{8} \beta^4\delta^5 \right]$$

$$F^0_{(20,21)} = \frac{1}{A} \left[\frac{279}{256} \delta - \frac{77}{64} \beta\delta^2 + \frac{7}{16} \beta^2\delta^3 \right]$$

$$G^1_{(20,21)} = \frac{1}{A} \left[\frac{185}{256} \delta + \frac{7}{32} \beta^2\delta^3 - \frac{49}{64} \beta\delta^2 \right]$$

$$G^0_{(10,20)} = \frac{4 \alpha^3 \beta^7 \delta^5}{729 A}$$

$$G^1_{(10,21)} = \frac{28}{2187} \alpha^3 \beta^7 \delta^5$$

wobei $A = 3 - 3\beta\delta + \beta^2\delta^2$ und $\beta = 3/(\alpha + \delta)$ ist.

$$F^0_{(10,31)} = n_1^2 n_2^2 [36 Z_1^2 L^0_{\alpha 1} - 12 Z_1^3 L^0_{\alpha 2} + Z_1^4 L^0_{\alpha 3}]$$

$$F^0_{(21,31)} = n_1^2 n_2^2 [36 Z_1^2 L^2_{\alpha 1} - 12 Z_1^3 L^2_{\alpha 2} + Z_1^4 L^2_{\alpha 3}]$$

$$F^0_{(20,31)} = n_1^2 n_2^2 [36 Z_1^2 \{ \beta^2 L^0_{\delta 1} - 2\beta L^1_{\delta 1} + L^2_{\delta 1} \} - 12 Z_1^3 \{ \beta^2 L^0_{\delta 2} - 2\beta L^1_{\delta 2} + L^2_{\delta 2} \} + Z_1^4 \{ \beta^2 L^0_{\delta 3} - 2\beta L^1_{\delta 3} + L^2_{\delta 3} \}]$$

$$G^1_{(20,31)} = \frac{\eta_2 R^2 \eta_4^2}{\gamma^7} \left[\frac{555}{8\gamma^2} \cdot 36Z_1^2 - \frac{1485}{\gamma^4} Z_1^4 - \frac{21\beta^2}{4} \cdot 36Z_1^2 - \frac{555}{8\gamma^2} \beta^2 Z_1^4 \right]$$

$$G^0_{(21,31)} = \frac{\eta_3 R^2 \eta_4^2}{\gamma^9} \left[\frac{837}{8} \cdot 36Z_1^2 - \frac{8685}{4\gamma^2} Z_1^4 \right]$$

$$G^2_{(21,31)} = \frac{\eta_3 R^2 \eta_4^2}{\gamma^9} \left[\frac{405}{8} \cdot 36Z_1^2 - \frac{2205}{2\gamma^2} Z_1^4 \right]$$

wobei

$$I^0_{\alpha 1} = \frac{1}{4\alpha^3} \left\{ \frac{3}{8\omega^4} - \frac{3}{8\gamma^4} - \frac{3\alpha}{2\gamma^5} - \frac{15\alpha^2}{4\gamma^6} \right\} + \frac{3}{4\omega^5} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4\gamma^2} - \frac{\omega}{2\gamma^3} - \frac{3\omega^2}{4\gamma^4} - \frac{\omega^3}{\gamma^5} - \frac{5\omega^4}{4\gamma^6} \right\}$$

$$I^0_{\beta 2} = \frac{1}{4\alpha^3} \left\{ \frac{3}{4\omega^5} - \frac{3}{4\gamma^5} - \frac{15\alpha}{4\gamma^6} - \frac{45\alpha^2}{4\gamma^7} \right\} + \frac{15}{8\omega^6} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4\gamma^2} - \frac{\omega}{2\gamma^3} - \frac{3\omega^2}{4\gamma^4} - \frac{\omega^3}{\gamma^5} - \frac{5\omega^4}{4\gamma^6} - \frac{3\omega^5}{2\gamma^7} \right\}$$

$$I^0_{\alpha 3} = \frac{1}{4\alpha^3} \left\{ \frac{15}{8\omega^6} - \frac{15}{8\gamma^6} - \frac{45\alpha}{4\gamma^7} - \frac{315\alpha^2}{8\gamma^8} \right\} + \frac{45}{8\omega^7} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4\gamma^2} - \frac{\omega}{2\gamma^3} - \frac{3\omega^2}{4\gamma^4} - \frac{\omega^3}{\gamma^5} - \frac{5\omega^4}{4\gamma^6} - \frac{3\omega^5}{2\gamma^7} - \frac{7\omega^6}{4\gamma^8} \right\}$$

$$I^1_{\delta 1} = \frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{3}{8\omega^4} - \frac{3}{8\gamma^4} - \frac{3\delta}{2\gamma^5} - \frac{15\delta^2}{4\gamma^6} \right\} + \frac{3}{4\omega^5} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4\gamma^3} - \frac{3\omega}{4\gamma^4} - \frac{3\omega^2}{2\gamma^5} - \frac{5\omega^3}{2\gamma^6} - \frac{15\omega^4}{4\gamma^7} \right\}$$

$$I^1_{\delta 2} = \frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{3}{4\omega^5} - \frac{3}{4\gamma^5} - \frac{15\delta}{4\gamma^6} - \frac{45\delta^2}{4\gamma^7} - \frac{105\delta^3}{4\gamma^8} \right\} + \frac{15}{8\omega^6} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4\gamma^3} - \frac{3\omega}{4\gamma^4} - \frac{3\omega^2}{2\gamma^5} - \frac{5\omega^3}{2\gamma^6} - \frac{15\omega^4}{4\gamma^7} - \frac{21\omega^5}{4\gamma^8} \right\}$$

$$I^1_{\delta 3} = \frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{15}{8\omega^6} - \frac{15}{8\gamma^6} - \frac{45\delta}{4\gamma^7} - \frac{315\delta^2}{8\gamma^8} - \frac{105\delta^3}{\gamma^9} \right\} + \frac{45}{8\omega^7} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4\gamma^3} - \frac{3\omega}{4\gamma^4} - \frac{3\omega^2}{2\gamma^5} - \frac{5\omega^3}{2\gamma^6} - \frac{15\omega^4}{4\gamma^7} - \frac{21\omega^5}{4\gamma^8} - \frac{3\omega^6}{\gamma^9} \right\}$$

$$I^2_{\delta 1} = \frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{3}{8\omega^4} - \frac{3}{8\gamma^4} - \frac{3\delta}{2\gamma^5} - \frac{15\delta^2}{4\gamma^6} - \frac{15\delta^3}{2\gamma^7} - \frac{105\delta^4}{8\gamma^8} \right\} + \frac{3}{2\omega^6} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} - \frac{3}{8\gamma^4} - \frac{3\omega}{2\gamma^5} - \frac{15\omega^2}{4\gamma^6} - \frac{15\omega^3}{2\gamma^7} - \frac{105\omega^4}{8\gamma^8} \right\}$$

$$I^2_{\delta 2} = \frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{3}{4\omega^5} - \frac{3}{4\gamma^5} - \frac{15\delta}{4\gamma^6} - \frac{45\delta^2}{4\gamma^7} - \frac{105\delta^3}{4\gamma^8} - \frac{105\delta^4}{2\gamma^9} \right\} + \frac{15}{8\omega^6} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} - \frac{3}{8\gamma^4} - \frac{3\omega}{2\gamma^5} - \frac{15\omega^2}{4\gamma^6} - \frac{15\omega^3}{2\gamma^7} - \frac{105\omega^4}{8\gamma^8} - \frac{21\omega^5}{\gamma^9} \right\}$$

$$I^2_{\delta 3} = \frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{15}{8\omega^6} - \frac{15}{8\gamma^6} - \frac{45\delta}{4\gamma^7} - \frac{315\delta^2}{8\gamma^8} - \frac{105\delta^3}{\gamma^9} - \frac{945\delta^4}{4\gamma^{10}} \right\} + \frac{45}{8\omega^7} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} - \frac{3}{8\gamma^4} - \frac{3\omega}{2\gamma^5} - \frac{15\omega^2}{4\gamma^6} - \frac{15\omega^3}{2\gamma^7} - \frac{105\omega^4}{8\gamma^8} - \frac{21\omega^5}{\gamma^9} - \frac{63\omega^6}{2\gamma^{10}} \right\}$$

wobei $\gamma = \alpha + z_1/3$, $\gamma = \delta + z_1/3$ und n_1^R , n_2^R , n_3^R und n_4^R die Normierungskonstanten für die Radialanteile der Eigenfunktionen Φ_{1s}^R , Φ_{2s}^R , Φ_{1p}^R und Φ_{1p0}^R sind.

$$P_{(10,41)}^0 = n_1^R \cdot n_5^R \left[6400 Z_2^2 M_{\alpha 1}^0 - 3200 Z_2^3 M_{\alpha 2}^0 + 560 Z_2^4 M_{\alpha 3}^0 - 40 Z_2^5 M_{\alpha 4}^0 + Z_2^6 M_{\alpha 5}^0 \right]$$

$$P_{(21,41)}^0 = n_3^R \cdot n_5^R \left[6400 Z_2^2 M_{\beta 1}^2 - 3200 Z_2^3 M_{\beta 2}^2 + 560 Z_2^4 M_{\beta 3}^2 - 40 Z_2^5 M_{\beta 4}^2 + Z_2^6 M_{\beta 5}^2 \right]$$

$$P_{(20,41)}^0 = n_2^R \cdot n_5^R \left[6400 Z_2^2 \left\{ \beta^2 M_{\beta 1}^0 - 2\beta M_{\beta 1}^1 + M_{\beta 1}^2 \right\} - 3200 Z_2^3 \left\{ \beta^2 M_{\beta 2}^0 - 2\beta M_{\beta 2}^1 + M_{\beta 2}^2 \right\} + 560 Z_2^4 \left\{ \beta^2 M_{\beta 3}^0 - 2\beta M_{\beta 3}^1 + M_{\beta 3}^2 \right\} - 40 Z_2^5 \left\{ \beta^2 M_{\beta 4}^0 - 2\beta M_{\beta 4}^1 + M_{\beta 4}^2 \right\} + Z_2^6 \left\{ \beta^2 M_{\beta 5}^0 - 2\beta M_{\beta 5}^1 + M_{\beta 5}^2 \right\} \right]$$

$$G_{(20,41)}^1 = \frac{n_2^R \cdot n_5^R}{\sqrt{7}} \left[\frac{837}{2\sqrt{2}} \cdot 6400 Z_2^2 - \frac{1485}{\sqrt{4}} \cdot 400 Z_2^4 + \frac{315 \times 1191}{\sqrt{6}} \cdot Z_2^6 - \frac{21\beta^2 \cdot 6400}{4} Z_2^2 \right. \\ \left. - \frac{555\beta^2 \cdot 400 Z_2^4}{8\sqrt{2}} - \frac{1485\beta^2 \cdot Z_2^6}{\sqrt{4}} \right]$$

$$G_{(21,41)}^0 = \frac{n_3^R \cdot n_5^R}{\sqrt{9}} \left[\frac{837}{8} \cdot 6400 Z_2^2 - \frac{8685}{4\sqrt{2}} \cdot 400 Z_2^4 - \frac{11895 \times 45}{8\sqrt{4}} Z_2^6 \right]$$

$$G_{(21,41)}^2 = \frac{n_3^R \cdot n_5^R}{\sqrt{9}} \left[\frac{405}{8} \cdot 6400 Z_2^2 - \frac{2205}{4\sqrt{2}} \cdot 400 Z_2^4 - \frac{315 \times 877}{8\sqrt{4}} Z_2^6 \right]$$

wobei

$$M_{\alpha 1}^0 = \frac{1}{4\alpha^3} \left\{ \frac{3}{8\alpha^4} - \frac{3}{8\alpha^4} - \frac{3\alpha}{2\alpha^5} - \frac{15\alpha^2}{4\alpha^6} \right\} + \frac{3}{4\alpha^5} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{x}{2\alpha^3} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{4\alpha^4} - \frac{x^3}{\alpha^5} - \frac{5x^4}{4\alpha^6} \right\}$$

$$M_{\alpha 2}^0 = \frac{1}{4\alpha^3} \left\{ \frac{3}{4\alpha^5} - \frac{3}{4\alpha^5} - \frac{15\alpha}{4\alpha^6} - \frac{45\alpha^2}{4\alpha^7} \right\} + \frac{15}{8\alpha^6} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{x}{2\alpha^3} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{4\alpha^4} - \frac{x^3}{\alpha^5} - \frac{5x^4}{4\alpha^6} - \frac{3x^5}{2\alpha^7} \right\}$$

$$M_{\alpha 3}^0 = \frac{1}{4\alpha^3} \left\{ \frac{15}{8x^6} - \frac{15}{8v^6} - \frac{45d}{4v^7} - \frac{315d^2}{8v^8} \right\} + \frac{45}{8x^7} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4v^2} - \frac{x}{2v^3} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{4v^4} - \frac{x^3}{v^5} - \frac{5x^4}{4v^6} - \frac{3x^5}{2v^7} - \frac{7x^6}{4v^8} \right\}$$

$$M_{\alpha 4}^0 = \frac{1}{4\alpha^4} \left\{ \frac{45}{8x^7} - \frac{45}{8v^7} - \frac{315d}{8v^8} - \frac{315d^2}{2v^9} \right\} + \frac{315}{16x^8} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4v^2} - \frac{x}{2v^3} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{4v^4} - \frac{x^3}{v^5} - \frac{5x^4}{4v^6} - \frac{3x^5}{2v^7} - \frac{7x^6}{4v^8} - \frac{2x^7}{v^9} \right\}$$

$$M_{\alpha 5}^0 = \frac{1}{4\alpha^5} \left\{ \frac{315}{16x^8} - \frac{315}{16v^8} - \frac{315d}{2v^9} - \frac{2835d^2}{4v^{10}} \right\} + \frac{315}{4x^9} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4v^2} - \frac{x}{2v^3} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{4v^4} - \frac{x^3}{v^5} - \frac{5x^4}{4v^6} - \frac{3x^5}{2v^7} - \frac{7x^6}{4v^8} - \frac{2x^7}{v^9} - \frac{9x^8}{4v^{10}} \right\}$$

$$M_{\delta 1}^1 = \frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{3}{8x^4} - \frac{3}{8v^4} - \frac{3d}{2v^5} - \frac{15d^2}{4v^6} - \frac{15d^3}{2v^7} \right\} + \frac{3}{4x^5} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4v^3} - \frac{3x}{4v^4} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{2v^5} - \frac{5x^3}{2v^6} - \frac{15x^4}{4v^7} \right\}$$

$$M_{\delta 2}^1 = \frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{3}{4x^5} - \frac{3}{4v^5} - \frac{15d}{4v^6} - \frac{45d^2}{4v^7} - \frac{105d^3}{4v^8} \right\} + \frac{15}{8x^6} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4v^3} - \frac{3x}{4v^4} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{2v^5} - \frac{5x^3}{2v^6} - \frac{15x^4}{4v^7} - \frac{21x^5}{2v^8} \right\}$$

$$M_{\delta 3}^1 = \frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{15}{8x^6} - \frac{15}{8v^6} - \frac{45d}{8v^7} - \frac{315d^2}{8v^8} - \frac{105d^3}{v^9} \right\} + \frac{45}{8x^7} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4v^3} - \frac{3x}{4v^4} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{2v^5} - \frac{5x^3}{2v^6} - \frac{15x^4}{4v^7} - \frac{21x^5}{2v^8} - \frac{7x^6}{v^9} \right\}$$

$$M_{\delta 4}^1 = \frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{45}{8x^7} - \frac{45}{8v^7} - \frac{315d}{8v^8} - \frac{315d^2}{2v^9} - \frac{945d^3}{2v^{10}} \right\} + \frac{315}{16x^8} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4v^3} - \frac{3x}{4v^4} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{2v^5} - \frac{5x^3}{2v^6} - \frac{15x^4}{4v^7} - \frac{21x^5}{2v^8} - \frac{7x^6}{v^9} - \frac{9x^7}{v^{10}} \right\}$$

$$M_{\delta 5}^1 = \frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{315}{16x^8} - \frac{315}{16v^8} - \frac{315d}{2v^9} - \frac{2835d^2}{4v^{10}} - \frac{4725d^3}{2v^{11}} \right\} + \frac{315}{4x^9} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4v^3} - \frac{3x}{4v^4} \right. \\ \left. - \frac{3x^2}{2v^5} - \frac{5x^3}{2v^6} - \frac{15x^4}{4v^7} - \frac{21x^5}{2v^8} - \frac{7x^6}{v^9} - \frac{9x^7}{v^{10}} - \frac{45x^8}{4v^{11}} \right\}$$

$$M_{\delta 1}^2 = \frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{3}{8x^4} - \frac{3}{8v^4} - \frac{3d}{2v^5} - \frac{15d^2}{4v^6} - \frac{15d^3}{2v^7} - \frac{105d^4}{8v^8} \right\} + \frac{3}{4x^5} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} \right. \\ \left. - \frac{3}{8v^4} - \frac{3x}{2v^5} - \frac{15x^2}{4v^6} - \frac{15x^3}{2v^7} - \frac{105x^4}{8v^8} \right\}$$

$$M_{\delta 2}^2 = \frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{3}{4x^5} - \frac{3}{4v^5} - \frac{15d}{4v^6} - \frac{45d^2}{4v^7} - \frac{105d^3}{4v^8} - \frac{105d^4}{2v^9} \right\} + \frac{15}{8x^6} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} \right. \\ \left. - \frac{3}{8v^4} - \frac{3x}{2v^5} - \frac{15x^2}{4v^6} - \frac{15x^3}{2v^7} - \frac{105x^4}{8v^8} - \frac{21x^5}{v^9} \right\}$$

$$M_{\delta 3}^2 = \frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{15}{8x^6} - \frac{15}{8v^6} - \frac{45d}{4v^7} - \frac{315d^2}{8v^8} - \frac{105d^3}{v^9} - \frac{945d^4}{4v^{10}} \right\} + \frac{45}{8x^7} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} \right. \\ \left. - \frac{3}{8v^4} - \frac{3x}{2v^5} - \frac{15x^2}{4v^6} - \frac{15x^3}{2v^7} - \frac{105x^4}{8v^8} - \frac{21x^5}{v^9} - \frac{63x^6}{2v^{10}} \right\}$$

$$M_{\delta 4}^2 = \frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{45}{8x^7} - \frac{45}{8v^7} - \frac{315d}{8v^8} - \frac{315d^2}{2v^9} - \frac{945d^3}{2v^{10}} - \frac{4725d^4}{4v^{11}} \right\} + \frac{315}{16x^8} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} \right. \\ \left. - \frac{3}{8v^4} - \frac{3x}{2v^5} - \frac{15x^2}{4v^6} - \frac{15x^3}{2v^7} - \frac{105x^4}{8v^8} - \frac{21x^5}{v^9} - \frac{63x^6}{2v^{10}} - \frac{45x^7}{v^{11}} \right\}$$

$$M_{d5}^2 = \frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{315}{16\bar{v}^8} - \frac{315}{16\bar{v}^8} - \frac{315\delta}{2\bar{v}^9} - \frac{2835\delta^2}{4\bar{v}^{10}} - \frac{4325\delta^3}{2\bar{v}^{11}} - \frac{105 \cdot 495\delta^4}{4\bar{v}^{12}} \right\} + \frac{315}{4\chi^9} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} - \frac{3}{8\bar{v}^4} - \frac{3\chi}{2\bar{v}^5} - \frac{15\chi^2}{4\bar{v}^6} - \frac{15\chi^3}{2\bar{v}^7} - \frac{105\chi^4}{8\bar{v}^8} - \frac{21\chi^5}{\bar{v}^9} - \frac{63\chi^6}{2\bar{v}^{10}} - \frac{45\chi^7}{\bar{v}^{11}} - \frac{495\chi^8}{8\bar{v}^{12}} \right\}$$

wobei $V = \alpha + x$, $\bar{V} = \delta + x$ und $x = Z_2/4$ ist.

$n_1^R, n_2^R, n_3^R, n_5^R$ bedeuten die Normierungskonstanten für die Radialanteile der Eigenfunktionen $\phi_{(15)}^R, \phi_{(25)}^R, \phi_{(2p)}^R$ und $\phi_{(4p_0)}^R$.

$$P_{(10,32)}^5 = n_1^R \cdot n_7^R \left[\frac{1}{4\alpha^2} \left\{ \frac{15}{8\beta^6} - \frac{15}{8\bar{u}^6} - \frac{45\alpha}{4\bar{u}^7} - \frac{315\alpha^2}{8\bar{u}^8} \right\} + \frac{45}{8\beta^7} \left\{ \frac{1}{4\alpha^2} - \frac{1}{4\bar{u}^2} - \frac{3}{2\bar{u}^3} - \frac{3\beta^2}{4\bar{u}^4} - \frac{\beta^3}{\bar{u}^5} - \frac{5\beta^4}{4\bar{u}^6} - \frac{3\beta^5}{4\bar{u}^7} - \frac{7\beta^6}{4\bar{u}^8} \right\} \right]$$

$$P_{(20,32)}^0 = n_2^R \cdot n_7^R \left[\frac{3}{4\delta^5} \left\{ \frac{15}{8\beta^6} - \frac{15}{8\bar{u}^6} - \frac{45\delta}{4\bar{u}^7} - \frac{315\delta^2}{8\bar{u}^8} - \frac{105\delta^3}{\bar{u}^9} - \frac{945\delta^4}{4\bar{u}^{10}} \right\} + \frac{45}{8\beta^7} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} - \frac{3}{8\bar{u}^4} - \frac{3\beta}{2\bar{u}^5} - \frac{15\beta^2}{4\bar{u}^6} - \frac{15\beta^3}{4\bar{u}^7} - \frac{105\beta^4}{8\bar{u}^8} - \frac{21\beta^5}{\bar{u}^9} - \frac{63\beta^6}{2\bar{u}^{10}} \right\} \right] \\ - 2\beta n_2^R \cdot n_7^R \left[\frac{3}{8\delta^4} \left\{ \frac{15}{8\beta^6} - \frac{15}{8\bar{u}^6} - \frac{45\delta}{4\bar{u}^7} - \frac{315\delta^2}{8\bar{u}^8} - \frac{105\delta^3}{\bar{u}^9} \right\} + \frac{45}{8\beta^7} \left\{ \frac{1}{4\delta^3} - \frac{1}{4\bar{u}^3} - \frac{3\beta}{4\bar{u}^4} - \frac{\beta^2}{2\bar{u}^5} - \frac{5\beta^3}{2\bar{u}^6} - \frac{15\beta^4}{4\bar{u}^7} - \frac{21\beta^5}{4\bar{u}^8} - \frac{7\beta^6}{\bar{u}^9} \right\} \right] \\ + \beta^2 n_2^R \cdot n_7^R \left[\frac{1}{4\delta^3} \left\{ \frac{15}{8\beta^6} - \frac{15}{8\bar{u}^6} - \frac{45\delta}{4\bar{u}^7} - \frac{315\delta^2}{8\bar{u}^8} \right\} + \frac{45}{8\beta^7} \left\{ \frac{1}{4\delta^2} - \frac{1}{4\bar{u}^2} - \frac{3\beta^2}{4\bar{u}^3} - \frac{3\beta^2}{4\bar{u}^4} - \frac{\beta^3}{\bar{u}^5} - \frac{5\beta^4}{4\bar{u}^6} - \frac{3\beta^5}{2\bar{u}^7} - \frac{7\beta^6}{4\bar{u}^8} \right\} \right]$$

$$P_{(21,32)}^0 = n_3^R \cdot n_7^R \left[\frac{3}{4\delta^6} \left\{ \frac{15}{8\beta^6} - \frac{15}{8\bar{u}^6} - \frac{45\delta}{4\bar{u}^7} - \frac{315\delta^2}{8\bar{u}^8} - \frac{105\delta^3}{\bar{u}^9} - \frac{945\delta^4}{4\bar{u}^{10}} \right\} + \frac{45}{8\beta^7} \left\{ \frac{3}{8\delta^4} - \frac{3}{8\bar{u}^4} - \frac{3\beta}{2\bar{u}^5} - \frac{15\beta^2}{4\bar{u}^6} - \frac{15\beta^3}{2\bar{u}^7} - \frac{105\beta^4}{8\bar{u}^8} - \frac{21\beta^5}{\bar{u}^9} - \frac{63\beta^6}{2\bar{u}^{10}} \right\} \right]$$

$$G_{(20,32)}^2 = n_2^R \cdot n_7^R \left[-\frac{2205}{2\bar{u}^{14}} - \frac{405}{8\bar{u}^9} \beta^2 \right]$$

$$G_{(21,32)}^1 = \frac{1485}{\bar{u}^{11}} \cdot n_3^R \cdot n_7^R$$

$$G_{(21,32)}^3 = \frac{3465}{4 \bar{u}^{11}} \cdot n_3^R \cdot n_7^R$$

wobei $u = \alpha + Z_3/3$, $\bar{u} = \delta + Z_3/3$ und $\bar{z} = Z_3/3$ ist.

n_1^R , n_2^R , n_3^R und n_7^R bedeuten die Normierungskonstanten für die Radialanteile der Eigenfunktion $\phi_{(1S)}^R$, $\phi_{(2S)}^R$, $\phi_{(2P)}^R$ und $\phi_{(3d_0)}^R$.

Literaturverzeichnis

- (1) D.R.Hartree, R.de L.Kronig : Physika 1, S.895-924 (1934)
und H.Petersen
- (2) H.Hartmann : Zeitschrift für Naturfor-
schung (1947), 2a, S.489 ff.
- (3) P.Grein : Dissertation 1960
u. Chim.Theoret.Act.1962,
Vol.I, P.52 f.
- (4) E.U.Condon u.G.H.Shortley : Theory of atomic spectra,
Cambridge 1959
- (5) E.Madelung : Die mathematischen Hilfsmit-
tel des Physikers, Berlin 1950
- (6) B.J.Blochinzew : Grundlagen der Quanten-
mechanik, Berlin 1953
- (7) W.Mehlhorn : Zeitschrift für Physik 160,
1960, S.247-267
- (8) E.J.Wainstein u.K.J.Nargutt : Изв. АН. СС.С.Р., ОХН,
Nr.1, 1945, S.71-73
- (9) M.A.Blochin : Physik der Röntgenstrahlen
Berlin 1959
- (10) L.Brew u.A.W.Searg : Ann.Rev.Phys.Chem. 7, S.252
1959
- (11) H.Chun : Private Mitteilung
Frankfurt a.M., 1963
- (12) T.Magnusson : Nova.Acta.Regiae Societatis
Scientiarum Upsaliensis
Ser. IV, Vol.11, Nr.3, 1938
- (13) H.Hellmann : Quantenchemie, Moskau 1937
- (14) H.Hartmann u.G.Gliemann : Zeitschrift phys.chem. N.F.15,
1958, S.108 ff.
- (15) A.F.Saturno u.R.G.Parr : J.Chem.Physics 33, S.22,
1960

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. Hermann Hartmann am Insitut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hartmann möchte ich herzlich für die stete Hilfsbereitschaft danken, die er mir während meiner Arbeit erwiesen hat. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, die sie mir gewährt hat.

Lebenslauf

Als erster Sohn des Bank-Angestellten Yong Min Ha und seiner Ehefrau Dock Seng Kim wurde ich am 4. Mai 1937 in Pusan Korea geboren.

Ab Frühjahr 1943 besuchte ich die Volksschule Raesung in Pusan. Im Sommer 1950 trat ich in die Mittelschule Tongnae-Pusan, die 3 Jahre dauerte, ein und anschließend besuchte ich die Höhere Schule Tongnae.

Nach dem für das Universitätsstudium erforderlichen Staatsexamen, durch das ich ein Jahr früher die Höhere Schule verlassen konnte, immatrikulierte ich mich im April 1955 an der Staatlichen Universität Seoul. Bis 1959 studierte ich an der Universität Seoul Chemie als Hauptfach. Im März 1959 schloß ich mein Studium mit dem B.S. (Bachelor of Science) ab. Ich besuchte anschließend den Kurs für M.S. (Master of Science) und beschäftigte mich in dieser Zeit bis zum September 1959 mit einem Thema aus dem Gebiet der theoretisch-physikalischen Chemie.

Ende September 1959 kam ich nach Deutschland und habe zunächst im Wintersemester 1959/60 das erforderliche organische chemische Praktikum gemacht. Im Mai 1960 habe ich bei Herrn Professor H. Hartmann mit meiner Diplom-Arbeit begonnen, die ich im April 1961 abschließen konnte. Das Thema lautete: "Aufbau eines Superregenerativ-Kernquadrupol-Resonanz-Spektrometers für Brom-Verbindungen und Prüfung der Anlage an einigen Substanzen". Im Juli 1961 erhielt ich nach der Ablegung des Diplom-Hauptexamens das Diplom zugesprochen.



